



Leopoldina
Nationale Akademie
der Wissenschaften



Mai 2018
Stellungnahme

Künstliche Photosynthese

Forschungsstand, wissenschaftlich-technische
Herausforderungen und Perspektiven

Nationale Akademie der Wissenschaften Leopoldina | www.leopoldina.org
acatech – Deutsche Akademie der Technikwissenschaften | www.acatech.de
Union der deutschen Akademien der Wissenschaften | www.akademienunion.de

Impressum

Herausgeber

acatech – Deutsche Akademie der Technikwissenschaften e. V. (Federführung)
Karolinenplatz 4, 80333 München

Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina e. V.
– Nationale Akademie der Wissenschaften –
Jägerberg 1, 06108 Halle (Saale)

Union der deutschen Akademien der Wissenschaften e. V.
Geschwister-Scholl-Straße 2, 55131 Mainz

Koordination und Redaktion

PD Dr. Marc-Denis Weitze, acatech

Gestaltung und Satz

unicommunication.de, Berlin

Druck

Komplan Biechteler GmbH & Co KG

1. Auflage

ISBN: 978-3-8047-3644-3

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie, detaillierte bibliografische Daten sind im Internet unter <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zitiervorschlag:

acatech – Deutsche Akademie der Technikwissenschaften, Nationale Akademie der Wissenschaften Leopoldina, Union der deutschen Akademien der Wissenschaften (Hrsg.) (2018): Künstliche Photosynthese. Forschungsstand, wissenschaftlich-technische Herausforderungen und Perspektiven. München, 84 Seiten.

Künstliche Photosynthese

Forschungsstand, wissenschaftlich-technische
Herausforderungen und Perspektiven

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung und Kurzfassung der Empfehlungen	4
1. Einleitung.....	8
1.1 Abkehr von fossilen Rohstoffen und globale Umstellung auf CO ₂ -neutrale Energieversorgung	9
1.2 Energieversorgung in Deutschland.....	10
1.3 Biologische Photosynthese	14
1.4 Künstliche Photosynthese	16
1.5 Vorschau auf die folgenden Kapitel der Stellungnahme	19
2. Stand der Forschung und aktuelle Herausforderungen.....	20
2.1 Biologische, modifizierte und hybride Photosynthese	21
2.1.1 Vor- und Nachteile der biologischen Photosynthese.....	21
2.1.2 Modifizierte Photosynthese	22
2.1.3 Hybride Photosynthese	26
2.2 Teilprozesse der Künstlichen Photosynthese	28
2.2.1 Lichtabsorption und Ladungstrennung.....	28
2.2.2 Katalysatoren und Effizienz der chemischen Teilprozesse	32
2.2.3 Teilprozesse Wasseroxidation, O ₂ -Entwicklung.....	32
2.2.4 Teilprozesse Protonenreduktion, H ₂ -Entwicklung.....	35
2.2.5 CO ₂ -Reduktion	37
2.2.6 Ammoniak	43
2.3 Künstliche Photosynthese – Systemintegration	44
2.3.1 Getrennte PV-getriebene Elektrolyse-Systeme.....	44
2.3.2 Integrierte Photovoltaik-/Elektrolyse-Systeme	46
2.3.3 Photoelektrokatalyse auf Halbleiteroberflächen.....	47
2.3.4 Künstliche Blätter.....	50
2.3.5 Fazit Systemintegration	50
2.4 Alternative Ansätze	51
2.4.1 Nutzung von sichtbarem Licht für die Synthesechemie.....	52
2.4.2 Synthetische Kraftstoffe aus solar-thermochemischer Umwandlung.....	53
2.5 Zusammenfassung	55

3.	Stand der Forschung und gesellschaftlicher Kontext.....	56
3.1	Forschungsaktivitäten und Förderprogramme.....	56
3.1.1	Deutschland.....	56
3.1.2	Europa	57
3.1.3	Weltweit	58
3.2	Herausforderungen aus Sicht von Experten aus der Industrie.....	60
3.3	Gesellschaftliche Aspekte – Ethik und Kommunikation	61
3.3.1	Ethik zwischen Technikfolgenabschätzung und Technikzukünften	62
3.3.2	Kommunikation und Partizipation	64
3.4	Zusammenfassung	66
4.	Empfehlungen	67
5.	Literatur.....	73
	Beteiligte Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler	77
	Anhang	79

Zusammenfassung und Kurzfassung der Empfehlungen

Die Energieversorgung umwelt- und klimafreundlich zu gestalten, ist eine der größten gesellschaftlichen und wissenschaftlichen Herausforderungen unserer Zeit. Kohle, Erdöl und Erdgas müssen durch CO₂-neutrale Brenn- und Wertstoffe ersetzt werden, um die Folgen des Klimawandels einzudämmen. Eine wichtige Voraussetzung: Nur wenn regenerative Energieträger nachhaltig produziert werden, können sie zum Klimaschutz beitragen.

Einen möglichen Ansatz hierfür eröffnet die Künstliche Photosynthese. Bei der Photosynthese handelt es sich um einen Prozess, bei dem unter alleiniger Nutzung von Sonnenlicht als Energiequelle chemische Energieträger und organische Wertstoffe produziert werden. Während in der biologischen Photosynthese die Energie des Sonnenlichts von Pflanzen, Algen und Bakterien genutzt wird, um aus Kohlendioxid und Wasser Biomasse zu produzieren, werden in der Künstlichen Photosynthese Produkte wie Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Methan, Methanol oder Ammoniak, aber auch komplexere Substanzen erzeugt, die fossile Brenn- und Rohstoffe ersetzen können. Diese energiereichen Stoffe können transportiert, gespeichert und anschließend im Energie- und Rohstoffsystem eingesetzt werden. Gelänge eine großtechnische Anwendung der Künstlichen Photosynthese, so ließen sich die vom Menschen verursachten CO₂-Emissionen spürbar eindämmen, da weniger fossile Ressourcen gefördert und verbrannt werden müssten.

Die solare Produktion von Brenn- und Wertstoffen aus unbegrenzt verfügbarem Wasser und Bestandteilen der Luft

(CO₂ bzw. Stickstoff) kann also einen Beitrag zur Energiewende und zum Klimaschutz leisten. Es gibt unterschiedliche Forschungsrichtungen und Technologieentwicklungen, wobei die Künstliche Photosynthese in dieser Studie im Vordergrund steht:

- **Modifizierte biologische Photosynthese:** Brenn- und Wertstoffe werden durch gentechnisch optimierte photosynthetische Mikroorganismen produziert. Dieser Ansatz eignet sich besonders, um komplexere Substanzen wie Carbonsäuren zu erzeugen. Das Technologiekonzept geht dabei nicht den Umweg über Biomasse, der bei der seit längerem stattfindenden Produktion von Biokraftstoffen oder Biopolymeren aus Mais oder anderen Energiepflanzen zentral ist.
- **Kopplung von biologischen und nicht-biologischen Komponenten zu Hybridsystemen:** Diese nutzen durch erneuerbare Energie gewonnenen Strom zur elektrolytischen Erzeugung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid, die in Bioreaktoren zur Produktion von Brenn- und Wertstoffen durch Mikroorganismen eingesetzt werden.
- **Power-to-X-Technologien:** Diese Verfahren nutzen Strom aus regenerativen Quellen zur elektrochemischen Synthese von Brenn- oder Wertstoffen. Dazu zählen etwa Wasserstoff, Ethylen oder – in mehrstufigen Prozessen – Methan (Erdgas), Alkohole oder kohlenwasserstoffbasierte Kunststoffe.
- **Künstliche Photosynthese:** Solarenergie wird mithilfe von katalytischen Prozessen umgewandelt und zur Er-

zeugung von Brenn- und Wertstoffen eingesetzt. Die Produktion erfolgt in vollständig integrierten Systemen wie beispielsweise „künstlichen Blättern“ oder durch eine direkte Kopplung von Photovoltaik- und Elektrolyseanlagen. Der Vorteil dieses Ansatzes: Die erzeugten Stoffe lassen sich speichern, lagern und transportieren.

Die naturwissenschaftlichen Grundlagen der Künstlichen Photosynthese wurden in den vergangenen zwei Jahrzehnten gründlich erforscht. Darauf aufbauend konnten im Rahmen nationaler und internationaler Projekte bereits vielversprechende Testsysteme entwickelt werden, in denen vor allem Teilreaktionen der Gesamtprozesse untersucht und optimiert werden. So kann es gelingen, verschiedene Brenn- und Wertstoffe einzig mit Sonnenlicht als Energiequelle – bei vollständigem Verzicht auf fossile Ausgangsstoffe – zu produzieren. Während erste größere Power-to-X-Anlagen bereits ihren Testbetrieb aufgenommen haben, befindet sich die Künstliche Photosynthese hingegen noch weitgehend auf der Ebene der Grundlagenforschung. Geeignete Systeme existieren bislang als Labor-Prototypen, sodass eine belastbare Kosten-Nutzen-Analyse und eine ökonomisch vertretbare Zukunftsprognose derzeit noch nicht möglich sind.

Die Fortschritte der letzten Jahre rücken eine großtechnische Produktion „solarer Brenn- und Wertstoffe“ in den Bereich des Machbaren. Als wesentliche Herausforderung sehen Fachleute aus der Industrie die Skalierbarkeit der vorhandenen Ansätze. Dabei ergeben sich Schnittstellen und Anknüpfungspunkte zu schon existierenden Technologien, zum Beispiel zur effizienten Kopplung von Photovoltaik- und Elektrolyse-Systemen. Ein großtechnischer Einsatz der Künstlichen Photosynthese und die damit verbundene Abkehr von einer fossilen Energieversorgung kann allerdings nur dann gelingen, wenn Chancen und Herausforderungen

der neuen Technologien frühzeitig in einem breiten gesellschaftlichen Dialog diskutiert werden.

Empfehlungen der Akademien

Die durch Künstliche Photosynthese produzierten Brenn- und Wertstoffe können helfen, fossile Rohstoffe künftig zu ersetzen. Damit kann Künstliche Photosynthese einen wichtigen Beitrag zur Umsetzung der Energiewende leisten. Was dafür jetzt zu tun ist, beschreiben die deutschen Wissenschaftsakademien in ihren Empfehlungen an Politik, Wissenschaft, Wirtschaft und Gesellschaft:

1: Einbeziehung neuer Technologien zur nachhaltigen Produktion von Brenn- und Wertstoffen in Zukunftsszenarien

Soll die Energieversorgung im Jahr 2050 vollständig oder zumindest weitgehend ohne fossile Brenn- und Kraftstoffe auskommen, werden Wind- und Solaranlagen eine zentrale Rolle spielen, deren Leistung jedoch schwankt. Die Versorgung könnte abgesichert werden, wenn große Mengen fluktuierender Solar- und Windenergie in Form nicht-fossiler Brennstoffe langfristig gespeichert werden (stoffliche Energiespeicherung). Dabei bietet die Künstliche Photosynthese eine weitere Methode, um auch chemische Wertstoffe aus unbegrenzt verfügbaren Bestandteilen der Luft (CO₂, Stickstoff) mit Wasser unter Nutzung erneuerbarer Energien zu gewinnen. Die solare Erzeugung von Brenn- und Wertstoffen aus Wasser und CO₂ sollte daher künftig in die nationalen und globalen Konzepte der Energiegewinnung und des Klimaschutzes verstärkt einbezogen werden.

2: Fortführung der breit angelegten Grundlagenforschung

Die Forschung zur nachhaltigen Brenn- und Wertstoffproduktion findet in Deutschland in zahlreichen Einzelprojekten und interdisziplinären Forschungsgruppen statt. Je nach Projekt widmen

sich die Forscherinnen und Forscher unterschiedlichen Fragestellungen: Sie untersuchen beispielsweise neue Lichtabsorber und entwickeln Katalysatoren sowie Verfahren der Synthetischen Biologie. In anderen Projekten wird etwa erforscht, wie sich CO₂ zur Kunststoffproduktion nutzen lässt, wie Pilotanlagen gebaut und gesteuert werden könnten oder wie sich nachhaltige Stoffzyklen ökonomisch modellieren lassen. Diese Forschungsvielfalt ist sinnvoll und sollte beibehalten werden. Auf diese Weise könnte die Grundlagenforschung wissenschaftlich-technische Innovationen, die als „Game Changer“ wirken, möglich machen.

3: Verstärkte Koordination von Grundlagenforschung und industrieller Forschung

Um Brenn- und Wertstoffe mit Technologien der Künstlichen Photosynthese nachhaltig produzieren zu können, müssen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten besser koordiniert und vernetzt werden. Diese Koordination könnten existierende Einrichtungen wie die Verbundforschung der Bundesministerien, Exzellenzcluster oder Forschungszentren übernehmen, etwa nach dem Vorbild der „Kopernikus-Projekte für die Energiewende“. Da bisher unklar ist, wie großtechnische Anlagen optimal geplant und errichtet werden können, sollte auch die industrielle Forschung frühzeitig in diesen Prozess mit einbezogen werden. Nur so lassen sich unter Berücksichtigung gesellschaftlicher und gesetzlicher Rahmenbedingungen klare ökonomische Perspektiven für die Produktion nicht-fossiler Brenn- und Wertstoffe aufzeigen.

4: Fokus auf Systemintegration und Evaluation der Kostenvorteile hochintegrierter Systeme der Künstlichen Photosynthese

Technologien der Künstlichen Photosynthese verbinden die Umwandlung von Solarenergie mit der Produktion von Brenn- und Wertstoffen. Durch Integri-

on in einem Gerät oder einer kompakten Anlage könnten die Stoffe effizienter und kostengünstiger hergestellt werden. Zahlreiche, zum Teil schon sehr leistungsfähige Einzelkomponenten für die Künstliche Photosynthese sind bereits bekannt und im Labor gut untersucht. Dennoch befindet sich die Forschung und Entwicklung dieser Systeme noch in einem frühen Stadium. Vor allem ist unklar, wie einzelne Schlüsselprozesse sinnvoll gekoppelt und in das Gesamtsystem integriert werden können. Power-to-X-Technologien beruhen auf denselben chemischen Schlüsselprozessen, nutzen jedoch die Elektrizität des Stromnetzes als Energiequelle. Wie sich Power-to-X technisch umsetzen lässt, ist besser erforscht als die Anwendung der Künstlichen Photosynthese. Um zu untersuchen, wie und wo die Künstliche Photosynthese eine sinnvolle Ergänzung oder Alternative zu Power-to-X-Technologien darstellen kann, empfehlen die Akademien eine rund zehnjährige Forschungs- und Entwicklungsphase für integrierte Laborsysteme und Pilotanlagen, gefolgt von einer kritischen Bewertung.

5: Bewertung des Potenzials der Künstlichen Photosynthese

Der Umbau des Energie- und Rohstoffsystems hat naturwissenschaftlich-technische, ökonomische, ethische und gesellschaftliche Dimensionen. Dies erfordert einen weit gefassten Diskurs zwischen Vertreterinnen und Vertretern der Natur-, Ingenieur-, Wirtschafts- und Gesellschaftswissenschaften und der Industrie. Ziel ist es, das Potenzial der Künstlichen Photosynthese realistisch auf Skalierbarkeit, Energieeffizienz, Verfahrenstechnik und Kosten zu überprüfen, bevor entsprechende Ansätze für die großtechnische Anwendung weiterentwickelt werden. Diese Prüfung sollte – in Anbetracht der großen internationalen Konkurrenz und der hochrangigen Zielsetzung – sorgfältig erfolgen, damit vielversprechende Forschungs- und Entwicklungsarbeiten nicht vorschnell beendet werden.

6: Intensiver gesellschaftlicher Dialog zur Künstlichen Photosynthese im Kontext der Energiewende

Die Energiewende betrifft alle gesellschaftlichen Gruppen. Bürgerinnen und Bürger sollten daher frühzeitig für neue Technologien sensibilisiert werden, mit denen fossile Energieträger langfristig ersetzt werden könnten. In diesem Kontext spielt die Gewinnung von „erneuerbaren“ Brenn- und Wertstoffen durch Künstliche Photosynthese eine große Rolle. Angesichts des frühen Entwicklungsstadiums, in dem sich die Künstliche Photosynthese derzeit befindet, sollte die Technologie sachorientiert, transparent und ergebnisoffen diskutiert werden. Besonders wichtig ist es, über Aspekte wie Versorgungssicherheit, die Verfügbarkeit von Rohstoffen und Klimaeffekte zu informieren. Dabei ist es notwendig, nicht nur die wissenschaftlichen und technischen Grundlagen sowie die aktuellen Forschungsergebnisse zu vermitteln, sondern auch wirtschaftliche und ökologische Zusammenhänge verständlich darzustellen. Journalistisch vermittelte Informationen können helfen, die gesellschaftliche Relevanz des Themas zu erhöhen. Die Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler sowie andere Akteure sollten künftig – neben den Medien – auch stärker mit zivilgesellschaftlichen Organisationen direkte Kontakte pflegen. Wird die Öffentlichkeit frühzeitig in Entscheidungsprozesse eingebunden, können für alle Beteiligten die Bedingungen der Akzeptanz für die neuen Technologien geklärt werden. Die Akademien können diesen gesellschaftlichen Dialog sinnvoll unterstützen, indem sie Diskussionsforen und Austauschplattformen anbieten.

1. Einleitung

Die Sicherung einer nachhaltigen Energieversorgung gehört zu den zentralen Herausforderungen für Wissenschaft und Technik. Bereits heute wird Sonnen- und Windenergie zur Stromerzeugung genutzt, und die Entwicklung von Technologien, die darauf abzielen, die Energie des Sonnenlichts effizient und bezahlbar zu speichern, wird zukünftig sehr wahrscheinlich weiter an Bedeutung gewinnen. Pflanzen und phototrophe Mikroorganismen meistern diese Umwandlung über die biologische Photosynthese, bei der Kohlenhydrate aus Wasser (H_2O) und Kohlendioxid (CO_2) mittels Sonnenlicht entstehen. Als Nebenprodukt wird dabei molekularer Sauerstoff (O_2) in die Atmosphäre freigesetzt.

Ziel der vorliegenden Stellungnahme ist es, Entwicklungen von Künstlichen Photosynthese-Technologien für die Produktion von Brenn- und Wertstoffen aufzuzeigen. Diese stellen prinzipiell auch in großtechnischem Maßstab eine Alternative zur Nutzung fossiler Brennstoffe dar und können daher langfristig signifikant und nachhaltig zur Abfederung des Klimaproblems beitragen. Ausgangspunkt der Analyse ist die biologische Photosynthese, in der Organismen mithilfe des Sonnenlichts unter Freisetzung von Sauerstoff Wasser spalten und nachfolgend CO_2 in Biomasse umwandeln. Es werden einfürend Modifikationen der biologischen Prozesse diskutiert und nachfolgend hybride Systeme betrachtet, bei denen natürliche mit synthetischen Komponenten verknüpft sind. Im Fokus der Stellungnahme stehen vor allem von der Natur inspirierte photochemische Prozesse, die vorwiegend aus synthetischen

Komponenten bestehen. Diese Systeme werden als „Künstliche Photosynthese“¹ bezeichnet, deren vorrangiges Ziel es ist, unter Nutzung von Solarenergie Brennstoffe und chemische Produkte aus leicht verfügbaren Ausgangsstoffen (Wasser, Kohlendioxid, Stickstoff) klimaneutral zu erzeugen.²

Die Idee, anstelle fossiler Rohstoffe das Sonnenlicht direkt zu nutzen und Kohlendioxid katalytisch umzuwandeln, ist keineswegs neu.³ Das Thema „Künstliche Photosynthese“ wurde in den vergangenen Jahren bereits von verschiedenen internationalen Organisationen aufgegriffen und als generell sehr vielversprechend bewertet, so von der Royal Society of Chemistry⁴, der europäischen Chemieorganisation EuCheMS⁵ und der Europäischen Kommission⁶. Die vorliegende Stellungnahme aktualisiert und ergänzt Publikationen der Akademien zu verwandten Themen, darunter die Titel *Biotechnologische Energie-Umwandlung* (2012)⁷, *Bioenergie: Möglichkeiten und Grenzen* (2012)⁸ sowie *Technik gemeinsam gestalten. Frühzeitige Einbindung der Öff-*

1 Im Englischen wird üblicherweise der Begriff „Artificial Photosynthesis“ verwendet.

2 Die Stellungnahme behandelt nicht die Konversion von Biomasse in Bioenergie. Dies war Gegenstand früherer Studien der Akademien (acatech 2012a, Nationale Akademie der Wissenschaften Leopoldina 2013) und wird im Rahmen des Akademienprojektes ESYS erneut bearbeitet (<https://energiesysteme-zukunft.de/projekt/arbeitsgruppen/>).

3 Ciamician 1912.

4 The Royal Society of Chemistry 2012.

5 European Association of Chemical and Molecular Sciences (EuCheMS) 2016.

6 Generaldirektion Forschung und Innovation (Europäische Kommission) 2016.

7 acatech (Hrsg.) 2012a.

8 Nationale Akademie der Wissenschaften Leopoldina 2013.

Definition: Künstliche Photosynthese

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.

*fentlichkeit am Beispiel der Künstlichen Fotosynthese (2016)*⁹. In der Akademienstellungnahme „Sektorkopplung – Optionen für die nächste Phase der Energiewende“ (2017)¹⁰ werden zu diesem Thema wichtige Überlegungen mit Blick auf die Energiewende angestellt.

1.1 Abkehr von fossilen Rohstoffen und globale Umstellung auf CO₂-neutrale Energieversorgung

Der jährliche Weltenergiebedarf verdoppelte sich von 1973 bis 2014 von 4.661 Millionen Tonnen Öläquivalent auf 9.425 Millionen Tonnen.¹¹ Eine weitere Verdopplung bis 2050 wird erwartet. Der ansteigende Energiebedarf wurde bisher primär durch den Ausbau der Nutzung fossiler Brennstoffe gedeckt, das heißt von Erdöl, Erdgas und Kohle. Aber auch die Nutzung nicht-fossiler Energieressourcen (Wasserkraft, Kernenergie, Wind-/Solarstrom, Bioenergie und andere erneuerbare Energien) verzeichnet weltweit ein starkes Wachstum; ihr Anteil am Gesamtverbrauch liegt inzwischen weltweit bei 14 Prozent (siehe Abbildung 1-1 A). Neben der Nutzung als Brennstoffe dienen vor allem Erdöl und Erdgas auch als Ausgangsverbindungen der chemischen Industrie zur Herstellung von Wertstoffen wie zum Beispiel Polymeren oder Dünge-

mitteln. Im Vergleich zur energetischen Nutzung (Verbrennung), die 97 Prozent des Verbrauchs an fossilen Energieträgern ausmacht, ist dieser Anteil allerdings sehr gering (siehe Abbildung 1-1 B).

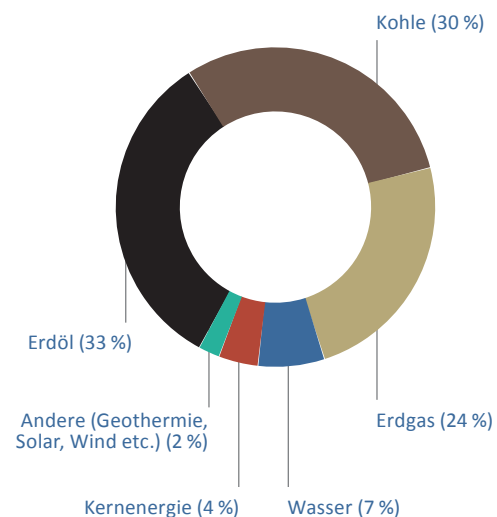


Abbildung 1-1 A: Globale Versorgung mit kommerziell gehandelten Energieträgern für das Jahr 2016.

Derzeit erfolgt mehr als 85 Prozent der Primärenergieversorgung der Welt über fossile Energieträger (Erdöl, Erdgas und Kohle).¹²

Während die Verfügbarkeiten von Erdöl und Erdgas über das Jahr 2050 hinaus nur schwer zu prognostizieren sind, kann relativ sicher davon ausgegangen werden, dass die Förderung von Kohle den Energiebedarf der Menschheit für weitere Jahrhunderte decken könnte.¹³ Folglich ist ein genereller Ausstieg aus der Nutzung fossiler Brennstoffe im 21. Jahrhundert

⁹ acatech 2016.

¹⁰ acatech et al. 2017.

¹¹ International Energy Agency 2016, S. 28.

¹² BP 2017, S. 9.

¹³ Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) 2016, S. 91.

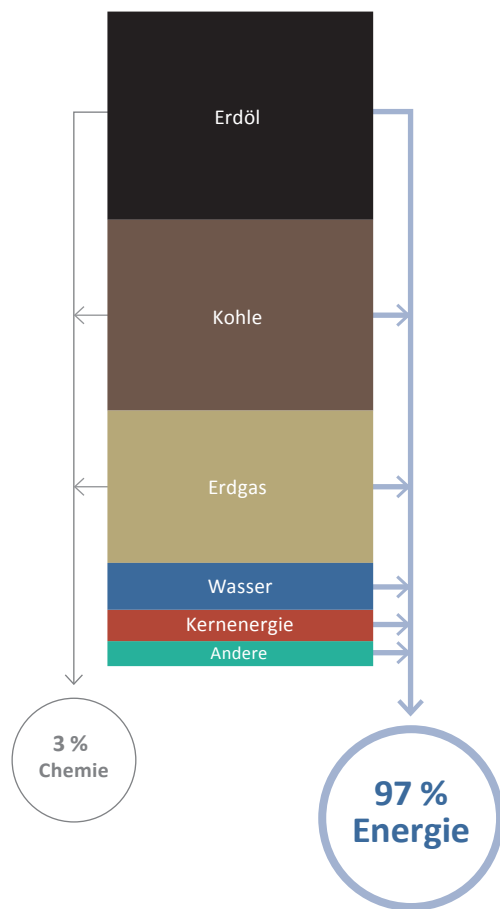


Abbildung 1-1 B: Lediglich 3 Prozent der fossilen Brennstoffe dienen global der direkten Umsetzung zu Wertstoffen in der chemischen Industrie, der Rest dieser in Jahrmillionen gebildeten fossilen Ressourcen wird verbrannt.¹⁴

aufgrund der Erschöpfung ihrer Quellen nicht zwingend erforderlich. Allerdings sind unvorhersehbare Preisentwicklungen, fehlende Versorgungssicherheit bei ungünstigen geopolitischen Entwicklungen sowie ökotoxikologische Folgen (zum Beispiel Atemwegserkrankungen durch Stickoxide, krebserregende Aerosole, Feinstaubbelastungen etc.) wesentliche Risikofaktoren, die mit dem Einsatz fossiler Brennstoffe und den damit einhergehenden Emissionen verbunden sind.

Als wichtigster Grund für einen Ausstieg aus der Nutzung fossiler Energieträger wird heutzutage die Klimaproblematik gesehen. Die Verbrennung fossiler Energieträger ist mit enormen CO₂-Emissionen

in die Erdatmosphäre verbunden,¹⁵ die als Hauptverursacher globaler Klimaveränderungen gelten. Nach heutigem Stand von Wissenschaft und Forschung besteht ein ursächlicher Zusammenhang zwischen dem durch Verbrennung fossiler Brennstoffe verursachten Anstieg des CO₂-Gehalts in der Atmosphäre und einem weltweiten Temperaturanstieg (siehe Abbildung 1-2).¹⁶ Diese Klimaveränderungen stellen eine reale Gefahr mit gravierenden lokalen und globalen Auswirkungen, einschließlich ökologischer, ökonomischer und humanitärer Katastrophen, dar.

Heute ist der Zusammenhang zwischen den CO₂-Emissionen aus anthropogenen Prozessen und den daraus resultierenden Klimaveränderungen auch auf politischer Ebene global weitgehend anerkannt. Diese Akzeptanz fand ihren Ausdruck im Übereinkommen von Paris, das am 4. November 2016 in Kraft getreten ist und in dem die Zielvorgaben zur Reduktion der CO₂-Emissionen festgelegt sind.¹⁷

1.2 Energieversorgung in Deutschland

Das Pariser Übereinkommen sieht die Vermeidung jeglicher anthropogener Netto-CO₂-Emissionen in der zweiten Hälfte dieses Jahrhunderts vor, um die mittlere

¹⁵ International Energy Agency 2016 zu Zahlenangaben.

¹⁶ Eine detaillierte wissenschaftliche Bewertung des umfangreichen Datenmaterials zu Klimaveränderungen erfolgte unter dem Dach des Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Neben CO₂ tragen weitere „Treibhausgase“ zu globalen Klimaveränderungen bei. Ihr Beitrag ist jedoch in der Summe geringer und teilweise ebenfalls an die Nutzung fossiler Brennstoffe gekoppelt, wie zum Beispiel Methan-Emissionen bei Gewinnung und Transport von Erdöl und Erdgas oder die Entstehung von Stickoxiden bei Verbrennung fossiler Brennstoffe. Vgl. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) 2014.

¹⁷ „Zum Erreichen des langfristigen Ziels, den Anstieg der mittleren Erdtemperatur deutlich unter 2 °C zu halten, sind die Vertragsparteien bestrebt, rasche Reduktionen der Treibhausgasemissionen im Einklang mit den besten verfügbaren wissenschaftlichen Erkenntnissen herbeizuführen, um in der zweiten Hälfte des 21. Jahrhunderts ein Gleichgewicht zwischen den anthropogenen Emissionen von Treibhausgasen aus Quellen und dem Abbau solcher Gase durch Senken herzustellen.“ Vgl. Pariser Übereinkommen, zit. n. Europäische Kommission 2017.

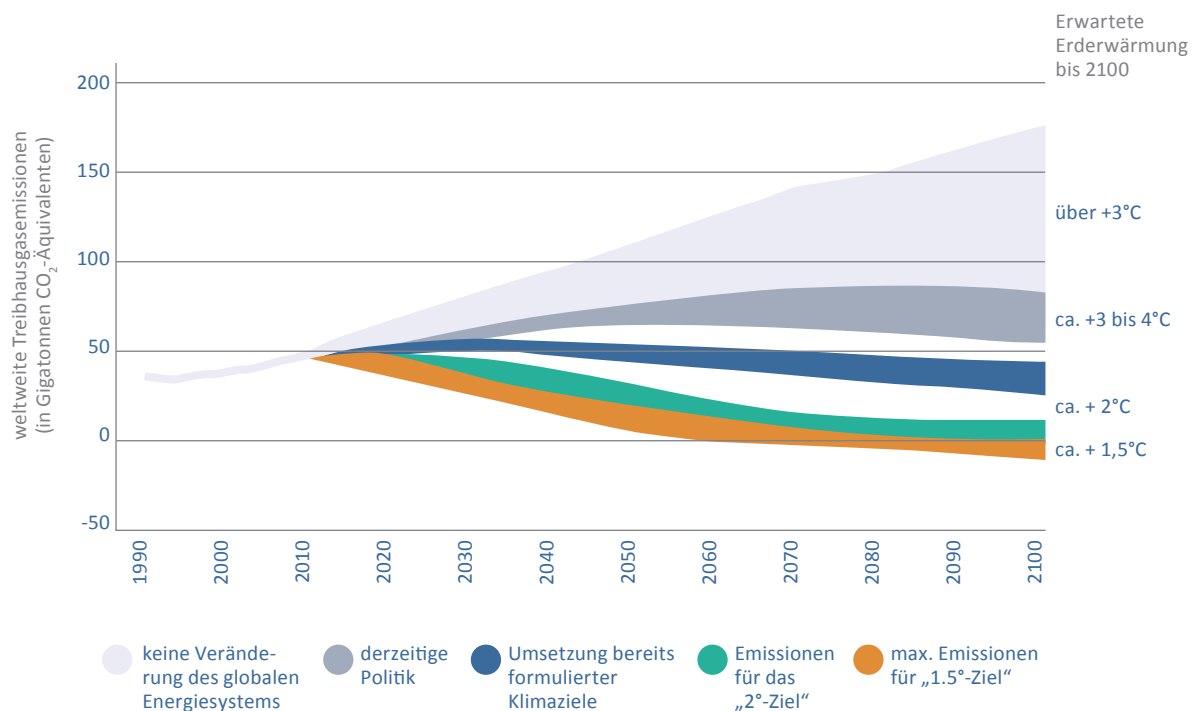


Abbildung 1-2: Alternative Szenarien für die Netto-CO₂-Emissionen bis zum Jahr 2100. Die Umsetzung bereits formulierter Klimaziele (insbesondere des Pariser Übereinkommens) macht es zu 80 Prozent wahrscheinlich, dass der globale Temperaturanstieg auf unter 2 Grad Celsius begrenzt bleibt.¹⁸

Erhöhung der Erdtemperatur auf deutlich unter 2 Grad Celsius zu begrenzen. Dabei sollen Industriestaaten wie Deutschland diese sogenannte CO₂-Neutralität früher erreichen als derzeitige Schwellen- und Entwicklungsländer. Der „Klimaschutzplan 2050“ der Bundesregierung¹⁹ orientiert sich an diesem Leitbild und formuliert als Ziel für 2050 eine weitgehende Neutralität der Treibhausgasemissionen in Deutschland.

Dabei ist insbesondere anzustreben, dass die Nutzung fossiler Brennstoffe in Deutschland ab 2050 die Ausnahme darstellt. Angesichts der Höhe des deutschen Primärenergieverbrauchs (Summe aller für Wärmegewinnung, Industrieproduktion, Transport, Landwirtschaft etc. genutzten Energieträger) ist dies eine notwendige Zielvorgabe, welche besondere Anstrengungen erfordert.

Der Primärenergieverbrauch wird in Deutschland nach wie vor hauptsächlich durch fossile Energieträger gedeckt; ihr Anteil betrug 2015 80 Prozent (siehe Abbildung 1-3, links). Richtet man den Blick allein auf die Elektrizitätserzeugung, so ist besonders für die letzten zehn Jahre ein beachtlicher Anstieg der Bereitstellung durch erneuerbare Energien festzustellen. Vor allem der Ausbau von Photovoltaik, Windkraft und Bioenergie für die Elektrizitätserzeugung führte in Deutschland zu einem kontinuierlichen Anstieg der Produktion von „erneuerbarem Strom“; er macht inzwischen (2016) über 30 Prozent der jährlichen Elektrizitätserzeugung aus. Diese für ein bevölkerungsreiches Industrieland ungewöhnliche, durch gesetzliche Rahmenbedingungen (Erneuerbare-Energien-Gesetz, EEG) unterstützte Entwicklung ist auch international ein viel beachtetes Phänomen und hat weltweit Vorbildcharakter. In der öffentlichen Wahrnehmung wird die Bedeutung der Elektrizitätserzeugung durch Wind, Wasser und Sonne aber häufig überschätzt: Der hohe Anteil dieser erneuerbaren

¹⁸ Nach <http://climateactiontracker.org/global.html>.

¹⁹ Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB) 2016.

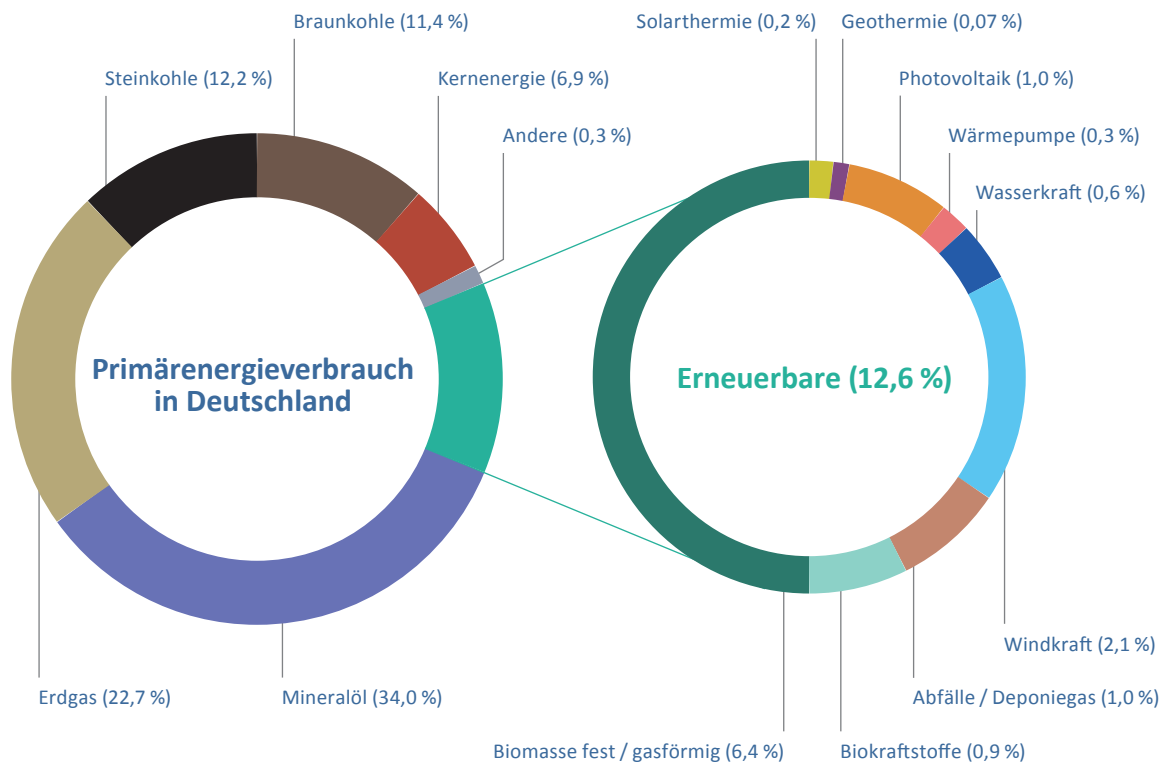


Abbildung 1-3: Primärenergieverbrauch in Deutschland nach Erzeugungsart.

Vom gesamten deutschen Energieverbrauch stammen derzeit 12,6 Prozent aus erneuerbaren Quellen.²⁰

Energien betrifft nur den Stromsektor, nicht aber Treibstoffe und Wärme, sodass ihr Gesamtanteil am Primärenergieverbrauch Deutschlands bei nur 4 Prozent liegt (siehe Abbildung 1-3 rechts).

Zukünftig wird der Großteil der Stromversorgung voraussichtlich durch Windkraft und Photovoltaik (PV) bereitgestellt. Um auch mehrwöchige Phasen mit wenig Wind und Solarstrahlung überbrücken zu können, werden gut speicherbare Energieträger benötigt. Mehr als die Hälfte der derzeit genutzten erneuerbaren Energien basieren auf der Umsetzung von Biomasse, wobei die Verbrennung von Holz nach wie vor einen wesentlichen Beitrag leistet. Die Biomasse ist das unmittelbare Produkt der biologischen Photosynthese. Die niedrige photosynthetische Energieumwandlungseffizienz von Nutzpflanzen, die begrenzt verfügbaren landwirtschaftlichen Nutzflächen und die ungünstigen Ökobilanzen sowie die ange-

strebte Autonomie bei der Versorgung mit Agrarprodukten, die bereits jetzt einen Import von Futtermitteln aus Drittstaaten erfordert, limitieren den weiteren Ausbau von Bioenergie in Deutschland.²¹

Sehr wahrscheinlich wird ein Bündel von Maßnahmen und Entwicklungen erforderlich sein, um die Nutzung fossiler Brennstoffe einzudämmen und die für Deutschland formulierten CO₂-Ziele zu erreichen. Dabei können Energieeinsparungen und der Ersatz fossiler Brennstoffe durch weiterentwickelte erneuerbare elektrische Energie maßgeblich zur Verringerung des CO₂-Ausstoßes beitragen. Wie diese Stellungnahme im Folgenden zeigen wird, könnten darüber hinaus mithilfe von erneuerbaren Energien produzierte Brenn- und Wertstoffe fossile Ressourcen ersetzen und so – wohl ab 2030 – einen signifikanten Beitrag zur Lösung des Energie- und Klimaproblems leisten. Dieser Ansatz wür-

²⁰ Bundesministerium für Wirtschaft und Energie 2017.

²¹ Nationale Akademie der Wissenschaften Leopoldina 2013.

de die Speicherung der fluktuierenden Solarenergie auf großer Skala in Form stofflicher Brenn- und Rohstoffe wie Wasserstoff, Methanol oder Ammoniak ermöglichen, und zwar mit Energiedichten, wie sie zum Beispiel bei der Speicherung in Batterien nicht erreichbar sind²² (siehe Kasten). Darüber hinaus lassen sich Stoffe wie Methan oder Methanol verhältnismäßig einfach in das bestehende Energie- und Wertstoffnetz einbinden, sowohl auf Energieversorger- als auch auf Verbraucherseite.

Energiespeicherdichten im Vergleich

Brennstoffe wie Kohle, Benzin, Propan, Methan oder Wasserstoff speichern Energie, die bei der Verbrennung wieder freigesetzt wird. Diese Energie kann als Heizwert²³ quantitativ angegeben werden, der sich entweder auf das Gewicht (in Kilogramm) oder auf das Volumen des Stoffes (in Liter oder Kubikmeter) bezieht (siehe Tabelle 1-1). Die klassischen fossilen Brennstoffe wie Benzin und Dieselöl zeichnen sich sowohl bezogen auf das Volumen (je Liter) als auch auf das Gewicht (je Kilogramm) durch eine hohe Energiedichte aus. Die Speicherdichte von Gasen wie Methan oder Wasserstoff ist bezogen auf ihr Gewicht (je Kilogramm) besonders hoch. Das benötigte Speicher- beziehungsweise Tankvolumen hängt jedoch davon ab, unter welchem Druck sich das Gas befindet (zum Beispiel 200 bar in einem heutigen PKW-Gastank) oder ob es bei tiefen Temperaturen in flüssiger Form gelagert ist. Insbesondere Wasserstoff zeichnet sich durch eine herausragende Speicherdichte je Kilogramm aus, jedoch ist der Volumenbedarf beim derzeitigen Druck von 200 bar vergleichsweise hoch.

Tabelle 1-1:²⁴ Energiespeicherdichte für verschiedene Brennstoffe und Vergleich mit Batteriespeicher. Die Zahlenwerte beziehen sich allein auf den Brennstoff und beinhalten nicht Volumen und Gewicht des Speicherbehälters (Tank). Als Bezugsgröße angegeben ist jeweils der Brennstoffbedarf, um 10 Liter Leitungswasser zum Kochen zu bringen (Erhitzen von 15 °C auf 100 °C), was einem Energiebedarf von etwa 1 kWh entspricht.

Energie-speichernder Stoff	Energie je Gewicht (je Kilogramm)		Energie je Volumen (je Liter)	
	Energie bzw. Heizwert je Kilogramm	Gewicht für 10 Liter Kochwasser	Energie bzw. Heizwert je Liter	Volumen für 10 Liter Kochwasser
Benzin	12,5 kWh	80 g	9,2 kWh	0,1 L
Methan (Erdgas) – Drucktank 200 bar	14 kWh	70 g	2,2 kWh	0,5 L
Wasserstoff – Flüssiggastank	33 kWh	30 g	2,4 kWh	0,4 L
Wasserstoff – Drucktank 200 bar	33 kWh	30 g	0,6 kWh	1,7 L
Hochleistungs-Batterie-zelle²⁵	0,25 kWh	4.000 g	0,7 kWh	1,4 L

²² Nocera 2009.

²³ Anstelle des Heizwertes findet auch der „Brennwert“ Verwendung, bei dem neben der Energie, die direkt während des Verbrennungsprozesses freigesetzt wird, auch die Wärmeenergie der heißen Verbrennungsprodukte, insbesondere Wasser und CO₂, berücksichtigt wird. Folglich ist der Brennwert immer größer als der Heizwert, meist um ca. 10 Prozent.

²⁴ Daten aus verschiedenen Quellen, zusammengeführt durch H. Dau.

²⁵ Bei der elektrischen Batteriespeicherung können keine technologieunabhängigen Werte angegeben werden. Die hier angegebenen Werte beziehen sich auf spezielle, besonders leistungsfähige Batteriezellen (24 cm³ Zellen, Tesla Model 2170), ohne Berücksichtigung des Gewicht- und Raumbedarfs für Anordnung und Temperierung von zum Beispiel 3.000 bis 5.000 derartigen Zellen in einem PKW.

1.3 Biologische Photosynthese

Das Sonnenlicht dient in der natürlichen Photosynthese als Energiequelle, um Wasser (H_2O) zu spalten und atmosphärisches Kohlendioxid (CO_2 , 0,04 Volumenprozent) in Biomoleküle zu überführen, zum Beispiel in Kohlenhydrate ($[\text{CH}_2\text{O}]_n$) (siehe Abbildung 1-4).

Vor etwa 3 Milliarden Jahren begann die Entwicklung der biologischen Photosynthese ausgehend von Bakterien bis hin zur Ausbildung von Chloroplasten in höheren Lebewesen wie Algen und Pflanzen. Dieses evolutionär gewachsene System ist sehr gut in der Lage, die Bedürfnisse der biologischen Funktionen zu erfüllen, hat aber seine Grenzen in der (bio-)technologischen Anwendung (siehe Abschnitt 2.1). Die Effizienz der Umwandlung von einstrahltem Sonnenlicht in Biomasse beträgt

bei der biologischen Photosynthese unter 1 Prozent.²⁶ Bei einem Wirkungsgrad von 0,7 Prozent können über das Jahr gemittelt durch biologische Photosynthese in Deutschland etwa 7 kWh Solarenergie pro m^2 netto konserviert werden. Auf der gesamten landwirtschaftlichen Nutzfläche Deutschlands (167.000 km^2) werden also weniger als 1.200 Milliarden kWh pro Jahr in Biomasse konserviert; dies entspricht etwa 30 Prozent des deutschen Primärenergieverbrauchs von 3.750 Milliarden kWh pro Jahr. Da nur ein Teil der Biomasse technisch nutzbar ist, würde sogar ein Vielfaches der Gesamtfläche Deutschlands benötigt, um den nationalen Primärenergiebedarf durch biologische Photosynthese zu decken.

Die biologische Photosynthese ist inzwischen biochemisch, strukturell und in ihrer Funktion gut erforscht.²⁷ Der

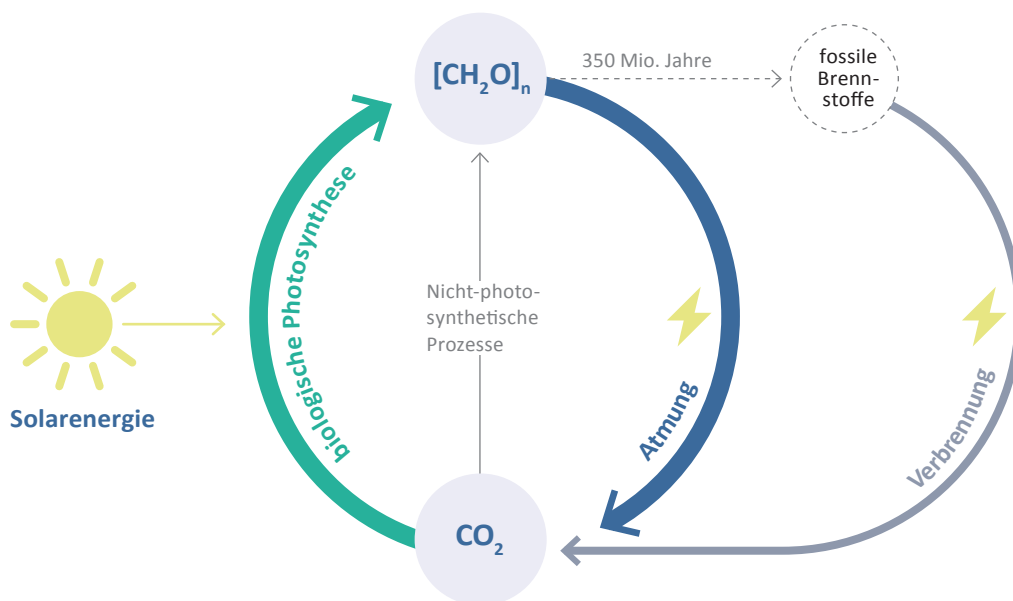


Abbildung 1-4: Die biologische Photosynthese im globalen Kohlenstoffkreislauf. Über die biologische Photosynthese von Bakterien, Algen und Pflanzen werden netto jährlich weltweit ca. 450 Gigatonnen CO_2 in Biomasse überführt (grüner Pfeil links). Dies entspricht rund 95 Prozent der natürlichen CO_2 -Emissionen (blauer Pfeil rechts). Die für das Gleichgewicht fehlenden 5 Prozent werden über nicht-photosynthetische biologische Prozesse in Biomasse konvertiert (dünner Pfeil, Mitte). Zusätzlich zu den natürlichen CO_2 -Emissionen ist die Menschheit für rund 32 Gigatonnen CO_2 pro Jahr aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe (grauer Pfeil rechts) verantwortlich, die zu einem Teil in der Atmosphäre verbleiben und damit die CO_2 -Konzentration ansteigen lassen²⁸ (Grafik: T. Erb).

²⁶ Nationale Akademie der Wissenschaften Leopoldina 2013, S. 24.

²⁷ Blankenship 2014, Umena et al. 2011.

²⁸ Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) 2013, S. 471.

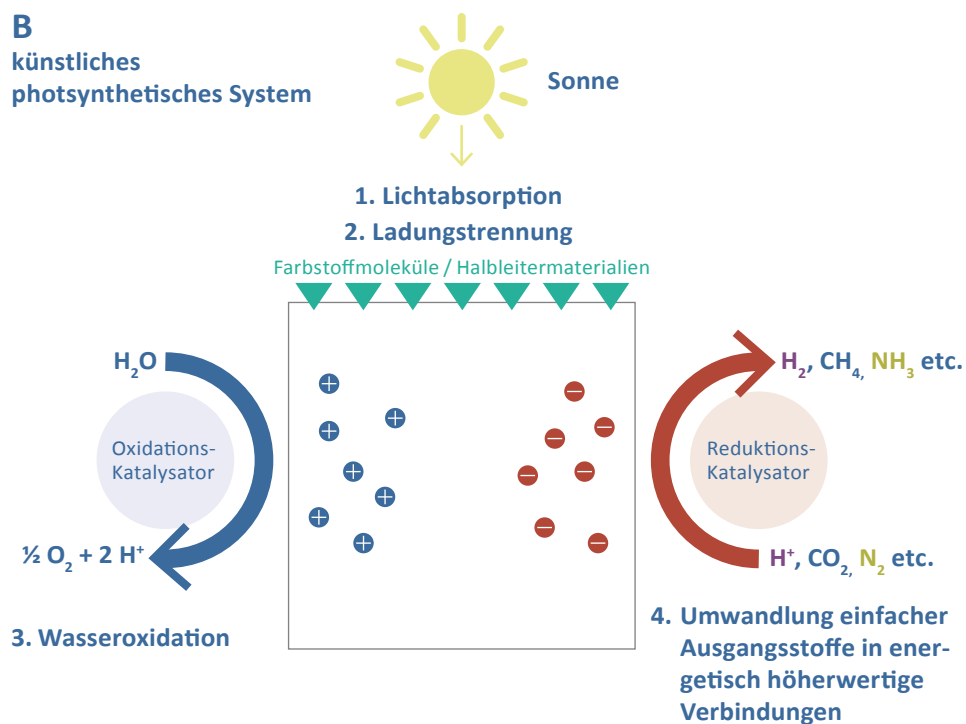
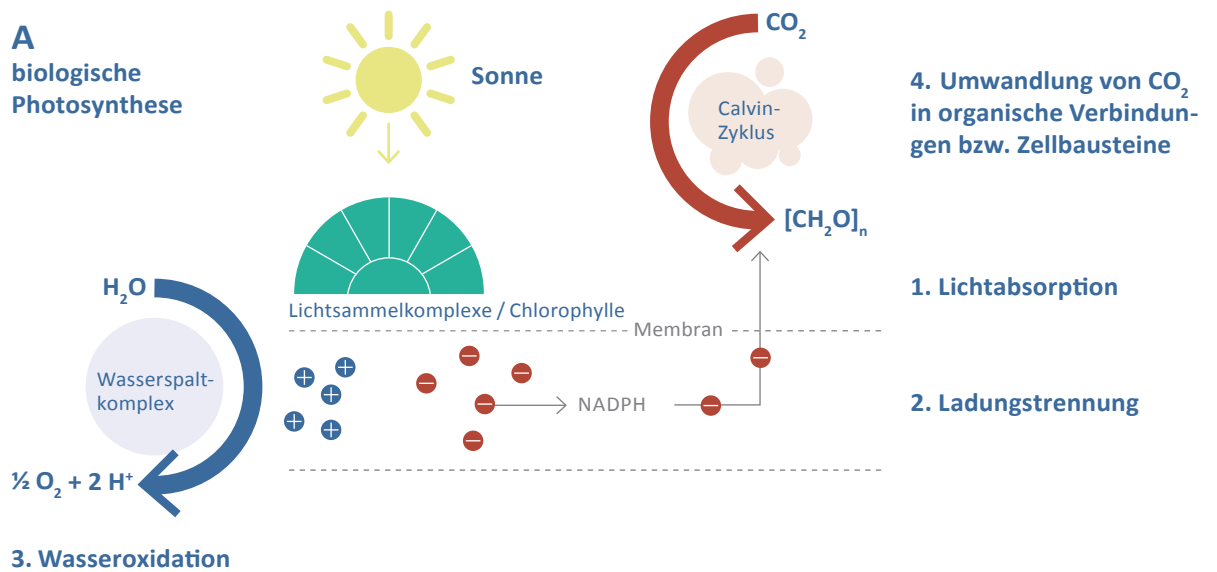


Abbildung 1-5: Biologische Photosynthese (A) und künstliches photosynthetisches System (B). Durch Sonnenlicht wird über Chlorophyll-Moleküle (A) beziehungsweise über lichtabsorbierende Materialien oder Farbstoffmoleküle (B) eine Ladungstrennung (2) induziert. Diese ist an die Spaltung von Wasser gekoppelt (Wasseroxidation) (3). Die Elektronen und Protonen aus der Wasserspaltung dienen im Falle der biologischen Photosynthese der Reduktion des Kohlendioxids und damit der Synthese von Biomasse (A) beziehungsweise im Fall der Künstlichen Photosynthese der Erzeugung höherwertiger, reduzierter Verbindungen aus einfachen Vorläufermolekülen (B). Diese stellen energetisch höherwertige Verbindungen dar, die als Brenn- und Wertstoffe Verwendung finden können (4) (Grafik: T. Erb).

Prozess findet in zwei räumlich und zeitlich streng koordinierten Teilschritten statt – der Licht- und der Dunkelreaktion. In der mehrstufigen Lichtreaktion wird die Energie des Sonnenlichts absorbiert, um Wasser zu spalten und daraus gewonnene Elektronen (Reduktionsäquivalente)

bereitzustellen. In der ebenfalls mehrstufigen Dunkelreaktion wird diese chemische Energie zur Umwandlung von CO_2 in Biomoleküle genutzt (siehe Abbildung 1-5 A, rechts). Die biologische Photosynthese ist ein komplexer katalytischer Vorgang, an dem mehr als dreißig Proteinkomponenten

mit zahlreichen Metallzentren, Cofaktoren und Pigmenten (Chlorophylle und Carotinoide) zur Lichtabsorption und Energieumwandlung beteiligt sind.

Die Aufklärung der einzelnen molekularen Schritte der biologischen Photosynthese hat die Entwicklung von Systemen der Künstlichen Photosynthese inspiriert. Konzeptionell lassen sich sowohl biologische als auch Künstliche Photosynthese-Systeme auf gemeinsame Grundprozesse zurückführen (siehe Abbildung 1-5 A und B). Das Wirkprinzip der biologischen Photosynthese ist grundsätzlich auch in den künstlichen Systemen realisiert, ihre technische Umsetzung weicht allerdings teilweise signifikant vom biologischen Vorbild ab (siehe Abschnitt 2.3).

1.4 Künstliche Photosynthese

Die Künstliche Photosynthese dient der Produktion chemischer Energieträger und Wertstoffe unter Verwendung von Sonnenlicht als einziger Energiequelle. Die besondere Stärke des Systems liegt in der Bereitstellung stofflich gespeicherter, erneuerbarer Energie. Es ist dabei nicht zielführend, die hohe Komplexität der biologischen Maschinerie exakt „nachbauen“ zu wollen. Dies ist auch nicht nötig, da der Wissenschaft und dem Ingenieurwesen für die Künstliche Photosynthese viele alternative Materialien und Produktionsmethoden zur Verfügung stehen, die biologische Zellen nicht besitzen.

So sind in den letzten Jahrzehnten unterschiedlichste Ansätze entwickelt worden, Solarenergie stofflich (chemisch) zu speichern. Die Mehrzahl dieser Entwürfe folgt dem in Abbildung 1-5 B dargestellten generellen Konzept der Künstlichen Photosynthese. Die Absorption von sichtbarem Licht führt hier in einem ersten Schritt zur Ladungstrennung. Die so erzeugten negativen Ladun-

gen (Elektronen) werden für die Bildung energiereicher Verbindungen wie Wasserstoff, Methanol oder Ammoniak aus Vorläufern wie Wasser, Kohlendioxid oder Stickstoff genutzt. Es handelt sich hierbei um mechanistisch komplizierte Prozesse, für die Katalysatoren benötigt werden. Auf der anderen Seite führt die lichtgetriebene Reaktion zur Anhäufung positiver Ladungen (Elektronenlöcher). Um diese wieder zu füllen, gibt es nur einen einzigen großtechnisch gangbaren Weg: Da keine andere oxidierbare Verbindung global in ausreichender Menge verfügbar ist, muss wie in der Biologie die Oxidation von Wasser zu Sauerstoff gemeistert werden, wozu ebenfalls Katalysatoren erforderlich sind.

Bei aller Vielfalt der Systeme zur stofflichen Speicherung von Solarenergie lassen sich prinzipiell zwei Ansätze unterscheiden, wobei derzeit noch unklar ist, welcher Weg zur technischen Umsetzung führt:

- **Direkte Ansätze:** Hier finden integriert Lichtabsorption, primäre Ladungstrennung und stoffliche Umsetzungen in einem einzigen Objekt statt – beispielsweise in sogenannten künstlichen Blättern, bei denen die Katalysatoren für Wertstoffherzeugung und Wasseroxidation direkt auf den Halbleitern einer „Solarzelle“ aufgebracht sind.²⁹
- **Mehrstufige Ansätze:** Hier laufen die Einzelschritte zwar an einem gemeinsamen Ort, in einer großtechnischen Anlage ab, sind aber räumlich getrennt – beispielsweise die Kombination klassischer Solarzellentechnologie zur Stromerzeugung mit Elektrolyseuren.

Die erzeugten Produkte werden entweder direkt verwendet (zum Beispiel Wasserstoff als Brennstoff) oder in Kom-

²⁹ Marshall 2014.

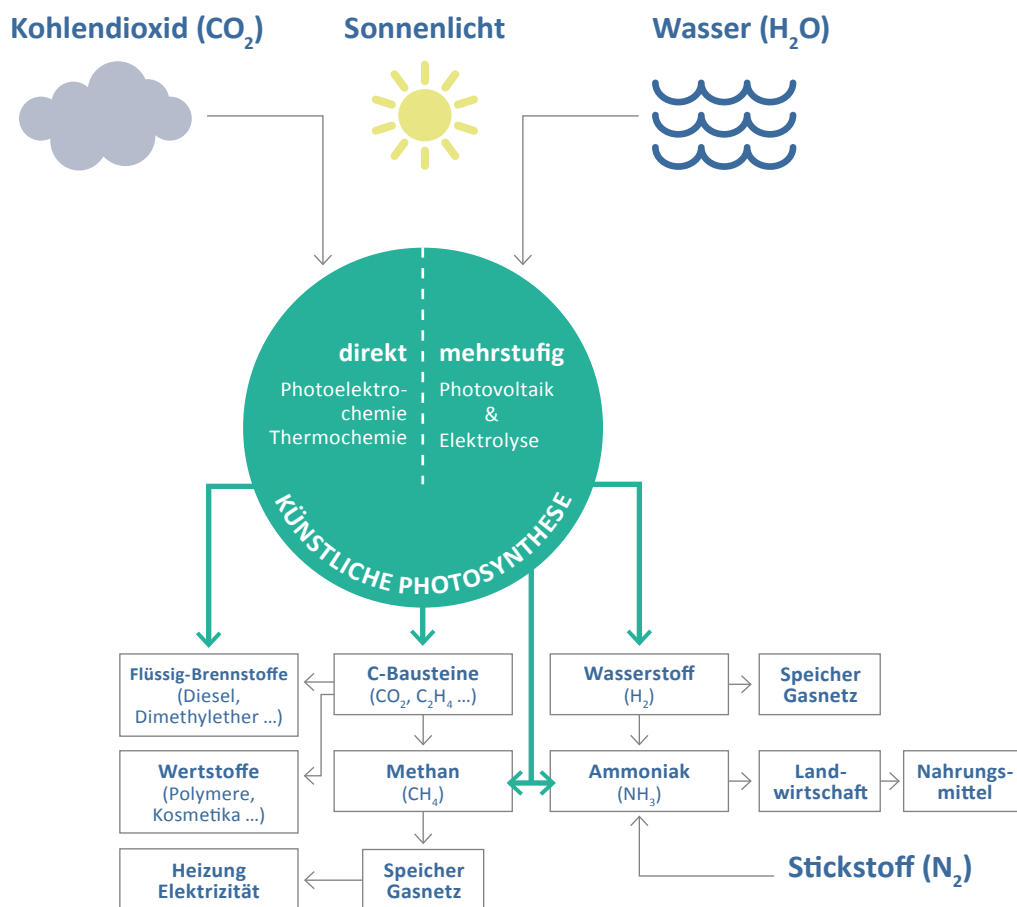


Abbildung 1-6: Mögliche Rolle der Künstlichen Photosynthese im globalen Energie- und Rohstoffsystem. Über verschiedene direkte und mehrstufige Ansätze der Künstlichen Photosynthese können unterschiedliche Brenn- und Rohstoffe wie Wasserstoff, Ethen, Methan oder auch Ammoniak direkt zugänglich werden (grüne Pfeile). Diese lassen sich dann entweder direkt nutzen, speichern oder über bereits etablierte Prozesse dem Energie- und Rohstoffsystem zuführen (graue Pfeile). Gemeinsam ist allen Routen, dass sie allein von Sonnenlicht, Wasser und CO_2 ausgehen. Dabei ist es von großer Wichtigkeit, dass trotz des für viele Anwendungen vorteilhaften Einsatzes kohlenstoffhaltiger Verbindungen ein Kohlenstoffkreislauf realisiert wird, um so insgesamt eine vollständig CO_2 -neutrale Stoffbilanz zu erreichen (Grafik: R. van de Krol und Ph. Kurz³⁰).

bination mit nachgeschalteten Umsetzungen zu Energieträgern wie Methan, Methanol oder Ameisensäure umgewandelt (Abbildung 1-6). Zur Gewinnung von höherwertigen Produkten lassen sich technische und biologische Systeme auch zu mehrstufigen „Hybridsystemen“ kombinieren. Ein Beispiel hierfür ist die bioelektrochemische Gewinnung von Isopropanol aus mit Solarenergie erzeugtem Wasserstoff und Sauerstoff durch Reduktion von CO_2 mithilfe von Knallgasbakterien.³¹

Auf welchen Wegen auch immer die Künstliche Photosynthese realisiert wird – im globalen Energie- und Rohstoffsystem muss sie sich mit ihren Produkten einpassen (Abbildung 1-6).

Fazit:

Auf direkten oder mehrstufigen Pfaden der Künstlichen Photosynthese könnte langfristig betrachtet die Produktion verschiedenster Brenn- und Wertstoffe aus nicht-fossilen Ausgangsstoffen (insbesondere CO_2) mittels Solarenergie in großem Maßstab möglich werden. Dabei unterscheidet sich die Künstliche Photosynthese in einigen zentralen Punkten von der bereits heute in großem Umfang realisierten

³⁰ Nach van de Krol/Parkinson 2017.

³¹ Torella et al. 2015.

Erzeugung von Solarstrom mittels Photovoltaik (siehe Tabelle 1-2). Anders als die Photovoltaik befindet sich die Künstliche Photosynthese noch weitgehend auf dem Niveau der Grundlagenforschung. Bisherige Ergebnisse zeigen aber anhand von Pilotprojekten, dass die Künstliche Photosynthese prinzipiell einen wesentlichen

Beitrag zu einer nachhaltigen Versorgung der Gesellschaft mit unterschiedlichen Brenn- und Wertstoffen leisten könnte. Die Entwicklung und Evaluierung solcher Reaktionssysteme wird daher weltweit als eine zentrale wissenschaftlich-technologische Herausforderung angesehen und entsprechend vorangetrieben.

Tabelle 1-2: Solarstrom/Photovoltaik und Künstliche Photosynthese im Vergleich.

	Solarstrom/Photovoltaik	Künstliche Photosynthese
Energieumwandlung	<p>Solarenergie ► Strom</p> <p>Marktreife Technologien: Siliziumsolarzellen, Farbstoffsolarzellen, Spannungswandler, Netzeinspeisung</p>	<p>Solarenergie ► Brenn- und Wertstoffe</p> <p>Hoher Entwicklungsbedarf: Photoprozesse, Katalysatoren für hohe Synthespezifität und Effizienz, Geräte- und Systemintegration</p>
Energiespeicherung	<p>Speicherung von Elektrizität erfordert hohen Zusatzaufwand</p> <p>Verschiedene Batterietypen zur Speicherung elektrischer Energie vorhanden, Kapazitätssteigerung und Materialentwicklung weiter erforderlich</p> <p>Wegen geringer Energiespeicherdichte (Gewicht und Platzbedarf hoch) derzeit primär auf kleinen (mobile Elektronik) und mittleren (PKW, PV-Heimsysteme) Skalen eingesetzt; Kostenreduktionen machen ersten großskaligen Einsatz im MWh-Bereich möglich</p> <p>Hohe energetische Effizienz (geringe Energieverluste)</p> <p>Vollständiger Ersatz fossiler Brennstoffe problematisch (Luft- und Schiffsverkehr, Petrochemie)</p> <p>Technologische Lösbarkeit unklar für Batteriespeicherung großer Mengen elektrischer Energie (Speicherung über Pumpspeicherkraftwerke jedoch möglich sowie Power-to-X-Option)</p>	<p>Energie wird in nicht-fossilen Brenn- oder Wertstoffen gespeichert</p> <p>Verschiedene Tanktypen zur Speicherung beziehungsweise Lagerung von gasförmigen und flüssigen Brenn- und Wertstoffen sind vorhanden</p> <p>Begünstigt durch hohe Energiespeicherdichte auf mittleren (PKW, LKW) und großen Skalen (GWh-Bereich, Vorratshaltung für nationalen Bedarf über Monate) gut einsetzbar</p> <p>Erreichbare energetische Effizienz in der Praxis noch unklar, aber tendenziell geringer als bei elektrischer Energiespeicherung in Batterien</p> <p>Potenzial für vollständigen Ersatz fossiler Brenn- und Rohstoffe in allen Bereichen</p> <p>Keine prinzipiellen technologischen Probleme (ähnliche Speicher- und Sicherheitstechnologien wie bei fossilen Brennstoffen; Optimierungsbedarf bei Wasserstoff)</p>
Energie-transport	<p>Elektrische Leitungssysteme</p> <p>Ausgereifte Technologien (Optimierungsbedarf bei Transport über große Distanzen sowie „Intelligente Stromnetze“)</p>	<p>Gas- und Flüssigbrennstoff-Leitungen (Rohre, Pipelines), Gütertransport (Tankwagen, Lastschiffe)</p> <p>Vollständig sowie teilweise ausgereifte Technologien (vollständig für zum Beispiel nicht-fossiles Methan als Erdgasersatz, teilweise für zum Beispiel Wasserstoff oder Alkohole wie Methanol)</p>

1.5 Vorschau auf die folgenden Kapitel der Stellungnahme

Das nachfolgende Kapitel 2 erläutert den Stand der Forschung zur solaren Brenn- und Wertstoffproduktion und diskutiert die daraus resultierenden Herausforderungen für eine Umsetzung der betreffenden Systeme in großtechnischen Anwendungen. Hierbei werden neben der Künstlichen Photosynthese, auf welcher der Fokus dieser Stellungnahme liegt, in Kapitel 2.1 auch Fortschritte hinsichtlich der Ertragssteigerung der biologischen Photosynthese, vornehmlich durch genetische Modifikation, bei der direkten Gewinnung von Brenn- und Wertstoffen beschrieben. Es werden Vor- und Nachteile des biologischen Systems ausgeführt sowie neue hybride Ansätze vorgestellt, bei denen biologische Komponenten mit elektrochemischen Modulen gekoppelt sind.

Auf den biologischen Modellen aufbauend werden im Abschnitt 2.2 die zentralen Teilprozesse der Künstlichen Photosynthese und die daran beteiligten Katalysatoren eingeführt, das heißt die Lichtabsorption, die Wasseroxidation mit damit einhergehender Sauerstoffbildung, die Protonenreduktion zur Bildung von Wasserstoff (H_2) sowie Reaktionen von Kohlendioxid (CO_2) oder Stickstoff (N_2), die organische Kohlenstoffverbindungen beziehungsweise Ammoniak liefern.

Die Komponenten der Künstlichen Photosynthese werden im Abschnitt 2.3 zu Gesamtsystemen zusammengefügt. So kann die durch Elektrolyse gewonnene Reduktionskraft entweder durch eine separate Photovoltaikanlage oder systemintegriert betrieben werden. An die Stelle der Photovoltaik können neue Photoelektrokatalyse-Systeme treten, auch als „künstliche Blätter“ bezeichnet. Über die elektrochemische Produktion von Wasserstoff hinaus sind dabei auch

solche Prozesse sehr vielversprechend, die eine direkte Nutzung von CO_2 möglich machen. Im Abschnitt 2.4 werden schließlich zwei alternative Ansätze für die Künstliche Photosynthese erläutert: die Nutzung solarer Energie in der Synthesechemie sowie die Produktion von Brenn- oder Wertstoffen bei hohen Temperaturen (mehr als ca. $1.000\text{ }^\circ\text{C}$) in solarthermischen Reaktoren.

Kapitel 3 beleuchtet die Künstliche Photosynthese mit Blick auf ihre gesellschaftliche Relevanz und die laufenden Forschungsaktivitäten. Dabei werden nationale Forschungsaktivitäten und Förderprogramme in Abschnitt 3.1 beschrieben und nachfolgend in den Kontext internationaler Initiativen gestellt. Im Abschnitt 3.2 wird die Sicht von Industrievertretern auf das Entwicklungspotenzial der Künstlichen Photosynthese geschildert. Um rechtzeitig die Gesellschaft in die neuen Techniken einzubinden, werden im Abschnitt 3.3 allgemeine Fragen der Technikfolgenabschätzung, Umweltethik und Möglichkeiten des gesellschaftlichen Dialogs erörtert.

Abschließend werden in Kapitel 4 sechs Empfehlungen formuliert. Diese sollen aufzeigen, wie die dynamische Entwicklung eines vielversprechenden Forschungsgebiets fortgesetzt und unterstützt werden könnte.

2. Stand der Forschung und aktuelle Herausforderungen

Die heute gut erforschten und verstandenen photosynthetischen Prozesse in Pflanzen, Algen und Bakterien dienen als Vorbild für die Entwicklung der Künstlichen Photosynthese. In Bezug auf die technische Umsetzung der beiden Halbprozesse, der Licht- beziehungsweise Dunkelreaktion, gibt es unterschiedliche Entwicklungsstadien. Für die Lichtreaktion wurden photovoltaische Lösungen realisiert, die hinsichtlich der Photonen ausbeute dem natürlichen Prozess entsprechen. Für die technische Umsetzung der Dunkelreaktion konnte bisher keine mit dem natürlichen System konkurrierende katalytische Lösung gefunden werden. Die Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff sowie die Bildung von Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid (CO) aus CO₂ ist mithilfe photovoltaischer Prozesse grundsätzlich möglich, allerdings ist die direkte Umwandlung von atmosphärischem CO₂, das mit einem Volumenanteil von 0,04 Prozent in der Luft stark verdünnt vorkommt, in höherwertige Produkte dem biologischen Vorbild noch weit unterlegen. Bei der Wasserspaltung und CO₂-Umwandlung teilen Forschung und Entwicklung im Gebiet der Künstlichen Photosynthese folgende gemeinsame Zielgrößen:

- energetische Effizienz, sodass möglichst viel von der absorbierten Solarenergie in den jeweiligen Produkten gespeichert wird,
- Selektivität, sodass wenig unerwünschte Nebenprodukte erzeugt werden,
- Robustheit, sodass die Systeme bestenfalls über Jahre betrieben werden können, ohne Austausch von Komponenten und bei gleichbleibender Leistung,
- Skalierbarkeit, sodass die Systeme in industriellem Maßstab einsetzbar sind,
- weitgehende Unabhängigkeit von seltenen und/oder toxischen Komponenten,
- ökonomische Rentabilität, sowohl bezüglich der Investitionskosten als auch hinsichtlich der Rückgewinnung von Energiekosten („Energy Return on Investment“), sowie
- Sicherheit sowohl im Hinblick auf Risiken für Bevölkerung und Umwelt als auch Stabilität in der Energieversorgung.

Für die solare Produktion von Brenn- und Wertstoffen aus Wasser und Bestandteilen der Luft (CO₂ beziehungsweise Stickstoff) werden derzeit verschiedene Ansätze verfolgt, die im Folgenden ausführlicher vorgestellt werden (vgl. Tabelle 2-1):

- **Modifizierte biologische Photosynthese:** Gezielte Produktion von Brenn- und Wertstoffen durch gentechnisch optimierte photosynthetische Mikroorganismen. Das hier vorgestellte Technologiekonzept unterscheidet sich insofern grundsätzlich von der seit Langem betriebenen Produktion von Biokraftstoffen durch Umwandlung von Biomasse in Biogas, Biodiesel oder Bioalkohol.
- **Kopplung von biologischen und nicht-biologischen Komponenten zu Hybridsystemen:** Nutzung von erneuerbar produzierter Elektrizität in Bioreaktoren zur Produktion von Brenn- und Wertstoffen durch Mikroorganismen und deren Enzyme.
- **Power-to-X:** Nutzung erneuerbarer Elektrizität aus dem Stromnetz zur Synthese von Brenn- oder Wertstoffen

wie zum Beispiel elektrolytische Erzeugung von Wasserstoff oder Ethylen oder – in mehrstufigen Prozessen – Transformation zu Methan, Alkoholen oder Polymeren.

- **Künstliche Photosynthese:** Kopplung der Umwandlung von Solarenergie mit katalytischen Prozessen zur Produktion von Brenn- und Wertstoffen in einem einzigen, vollständig integrierten System, wie zum Beispiel im „künstlichen Blatt“ oder durch eine direkte Kopplung von Photovoltaik- und Elektrolysemodulen.

Dabei sind für Power-to-X und Künstliche Photosynthese die Teilprozesse zur Gewinnung des jeweils gewünschten Produktes prinzipiell gleich, auch im Hinblick auf die Verwendung synthetischer Katalysatoren. Allerdings wird die solare Energie jeweils auf unterschiedliche Art genutzt. Während die Künstliche Photosynthese das Einfangen des Sonnenlichts mit der Brenn- und Wertstoffproduktion in einem Apparat oder einer Anlage integriert, wird bei Power-to-X Solarstrom über das Stromnetz zum Ort der Produktion von Brenn- und Wertstoffen geleitet.

Tabelle 2-1: Ansätze zur solaren Produktion von Brenn- und Wertstoffen aus Wasser und Bestandteilen der Luft.

		Energiequelle: Sonne		
		Ladungstrennung durch Blattfarbstoffe	Ladungstrennung durch Halbleiter/Farbstoffe	PV-Module oder andere Quellen für Solarstrom
Brenn-/Wertstoffproduktion durch:	Enzyme	Modifizierte biologische Photosynthese		Hybridsysteme
	Synthetische Katalysatoren		Künstliche Photosynthese	Power-to-X

2.1 Biologische, modifizierte und hybride Photosynthese

2.1.1 Vor- und Nachteile der biologischen Photosynthese

Die Grundlagen der biologischen Photosynthese sind in Abschnitt 1.3 und Abbildung 1-5 A bereits erläutert. Biologische Photosynthese-Systeme weisen gegenüber künstlichen Systemen eine Reihe von Vorteilen auf. Sie sind zur Selbstreparatur und Selbstreplikation befähigt und haben sich im Laufe der Evolution an extreme Standorte wie aride und sehr kalte sowie warme Gebiete angepasst. Darüber hinaus besitzen sie eine hohe Flexibilität bezüglich wechselnder Lichtverhältnisse.

Der Vorteil biologischer Photosynthese gegenüber künstlichen Systemen ist außerdem ihre Fähigkeit, die Energie des Sonnenlichts langfristig durch Reduktion

von atmosphärischem CO₂ zu speichern. Dies geschieht in der Dunkelreaktion der biologischen Photosynthese, bei der atmosphärisches CO₂ in wertvolle Mehrfachkohlenstoffverbindungen umgewandelt wird. Eine vergleichbare Umwandlung von atmosphärischem CO₂ in energetisch höherwertige Kohlenstoffverbindungen wurde in Künstlichen Photosynthese-Systemen bisher noch nicht erreicht. Dies setzt die Entwicklung von stabilen, kostengünstigen und umweltverträglichen Katalysatoren voraus, die – wie die biologischen Systeme – mit hoher Spezifität und hohen Umsatzraten die niedrigen Konzentrationen von CO₂ in der Atmosphäre (0,04 Prozent) binden und zu höherwertigen Produkten reduzieren.

Neben der seit Langem bekannten CO₂-Umwandlung über den sogenannten Calvin-Zyklus⁵ in Pflanzen, Algen und Bakterien wurden in den letzten Jahren

sechs weitere CO₂-Stoffwechselwege in Mikroorganismen entdeckt und teilweise bereits im molekularen Detail aufgeklärt.³² Diese neu entdeckte biologische Diversität zeigt bisher unbekannte katalytische Prinzipien der CO₂-Bindung und -Reduktion auf, die als Vorbild für die Entwicklung neuer CO₂-umwandelnder Prozesse in der Künstlichen Photosynthese dienen können (siehe Kapitel 2.1.2).

Bezüglich der Nutzung des Sonnenlichts sind biologische Systeme durch eine relativ geringe Effizienz der Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie gekennzeichnet. Zwar liegt das theoretische Effizienzmaximum der Lichtreaktion bei etwa 10 Prozent;³³ die reale Effizienz beträgt im Jahresmittel bei Nutzpflanzen aber typischerweise weniger als 1 Prozent, bei Mikroalgen im Photobioreaktor wurden Werte von 3 Prozent erreicht.³⁴ Ein weiterer Nachteil für die (bio-)technologische Anwendung ist, dass die Solarenergie in der biologischen Photosynthese hauptsächlich in Form von Biomasse gespeichert wird. Biomasse ist ein chemisch komplexes Gemisch aus Einzelstoffen, das sich zur Ernährung (zum Beispiel Getreidestärke) und zum Heizen (zum Beispiel Holz) eignet, sich aber nur unter Aufwand direkt in die industrielle Wertstoffkette einspeisen lässt. In laufenden Forschungsarbeiten werden Strategien entwickelt, die natürliche Photosynthese zu modifizieren beziehungsweise hybride Photosynthese-Systeme zu erzeugen, welche die gewünschten Brenn- und Wertstoffe effizienter und selektiver produzieren (siehe Abbildung 2-1 A).

2.1.2 Modifizierte Photosynthese

Unter modifizierter Photosynthese ist die Veränderung photosynthetischer Organismen mit Methoden der Gentechnologie und/oder der synthetischen Biologie zu

verstehen (siehe Abbildung 2-1 B).³⁵ Hierbei eröffnen besonders die synthetisch-biologischen Ansätze ein neues vielversprechendes Potenzial, da sie biologische Prozesse nicht nur schrittweise verbessern, beispielsweise durch Optimierung einzelner Komponenten, sondern die Realisierung neuer biologischer Lösungen anstreben, die in dieser Form in der Natur nicht zu finden sind, beispielsweise die Implementierung komplett neuer Stoffwechselwege zur CO₂-Umwandlung in photosynthetischen Organismen (siehe Kasten mit Abbildung 2-2 A und 2-2 B, S. 24/25).

Ansätze zur Effizienzsteigerung der Lichtreaktion konzentrieren sich derzeit vornehmlich auf gezielte Modifikationen des Lichtsammel- und Photosynthese-Apparats durch

- direkte Eingriffe in die dynamische Regulation des Photosynthese-Apparats, wodurch die Bildung von Biomasse in Tabakpflanzen um 20 Prozent gesteigert werden konnte³⁶,
- die Herabsetzung des Verhältnisses von Lichtsammelkomplexen zu photosynthetischen Reaktionszentren, was bereits zu einer fünffachen Steigerung der Syntheseleistung geführt hat³⁷, sowie
- die direkte Kanalisierung photosynthetischer Energie in die Produktion von Wasserstoff oder anderen Produkten³⁸.

Hierbei bleibt auszuloten, wie viel photosynthetische Energie für die direkte Gewinnung von Wertstoffen abgezweigt werden kann und wie viel zur Erhaltung der essenziellen Lebensvorgänge der Zelle erforderlich ist. Schätzungen gehen davon aus, dass bis zu 70 Prozent der durch Photosynthese bereitgestellten Energie direkt in die Erzeugung von Wertstoffen fließen kann.³⁹

³² Berg 2011; Erb 2011; Fuchs 2011.

³³ Dau/Zaharieva 2009.

³⁴ Blankenship et al. 2011; Long et al. 2015.

³⁵ Orta et al. 2011.

³⁶ Kromdijk et al. 2016.

³⁷ Bernat et al. 2009.

³⁸ Rögner 2013.

³⁹ M. Rögner, persönliche Mitteilung.

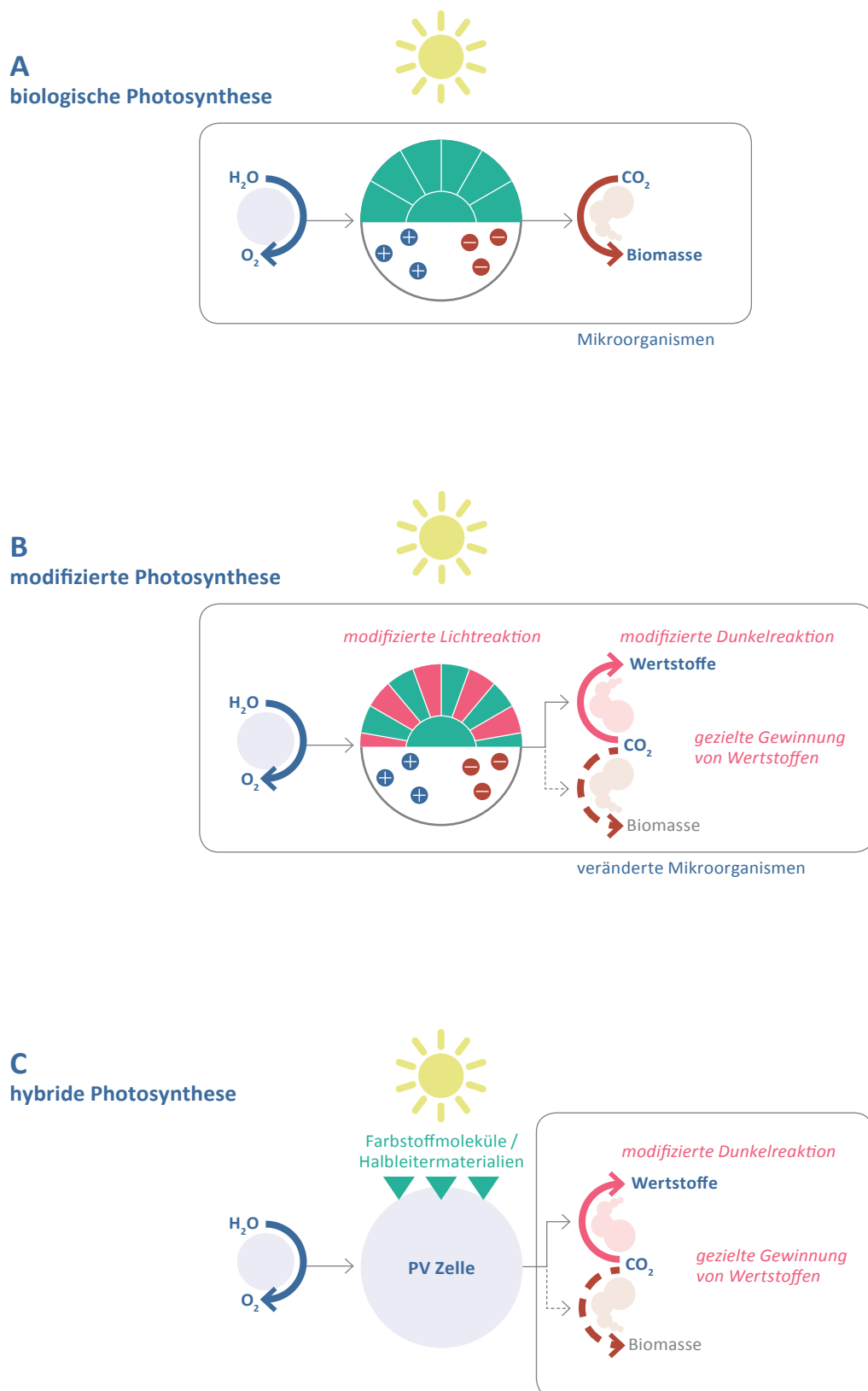
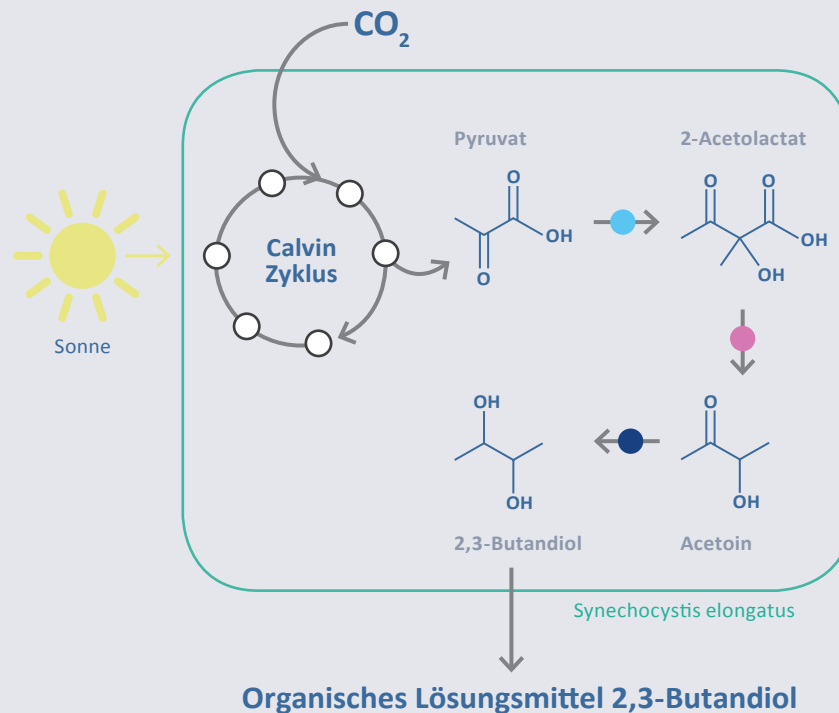


Abbildung 2-1: Biologische, modifizierte und hybride Photosynthese im Vergleich:

(A) Ausgangspunkt ist der biologische photosynthetische Organismus. (B) In modifizierten Systemen werden Organismen durch molekulare Techniken modifiziert, um den Wirkungsgrad der Photosynthese zu erhöhen. Angriffspunkte sind hier vor allem eine verbesserte Lichtreaktion sowie, aufseiten der Dunkelreaktionen, eine effizientere CO_2 -Reduktion und die gezielte Gewinnung von Wertstoffen. (C) Bei hybriden Systemen wird ein chemisch-physikalischer Prozess (zum Beispiel photovoltaisch getriebene Wasserstoffproduktion) mit CO_2 -reduzierenden Organismen (C, rechts umrahmt) gekoppelt (Grafik: T. Erb).



Herkunft der Enzyme des künstlichen Stoffwechselwegs

● Bacillus

● Aeromonas

● Clostridium

Abbildung 2-2 B zeigt die gezielte Umprogrammierung des Stoffwechsels der photosynthetischen Mikroalge *Synechocystis* zur Gewinnung von 2,3-Butandiol aus CO₂. 2,3-Butandiol ist ein organisches Lösungsmittel, das in der industriellen Produktion (unter anderem zur Herstellung von Farben) eingesetzt wird. Des Weiteren dient es als Ausgangsstoff zur Herstellung von Methyl ethylketon, einem weiteren wichtigen industriellen Lösungsmittel, sowie Butadien, einem Grundbaustein von Synthetikgummi. Um Butandiol in *Synechocystis* zu produzieren, wurde ein künstlicher Stoffwechselweg aus drei Reaktionen in der Mikroalge etabliert. Verschiedene Enzyme wurden getestet, um die beste Dreierkombination, die sich aus Enzymen der Bakteriengattungen *Bacillus*, *Aeromonas* und *Clostridium* zusammensetzt, zu identifizieren. Mithilfe des künstlichen Stoffwechselweges produziert *Synechocystis* Butandiol aus CO₂ mit einer Rate von ca. 10 µg/L je Stunde, bei einer maximalen Ausbeute von 2,8 mg/L. Für die industrielle Produktion müssen die Butandiol-Ausbeuten in *Synechocystis* aber noch deutlich erhöht werden (Grafik: T. Erb).

Ein weiteres erhebliches Potenzial zur Steigerung des photosynthetischen Ertrages liegt in einer verbesserten Dunkelreaktion. Die konventionellen CO₂-reduzierenden Stoffwechselwege mit Ribulosebisphosphat-Carboxylase als Schlüsselenzym sind im Vergleich zu den kürzlich entdeckten alternativen CO₂-Stoffwechselwegen einiger Mikroorganismen relativ ineffizient. Darüber hinaus geht in der Dunkelreaktion von Pflanzen und Mikroorganismen ein Teil des aufgenommenen CO₂ wieder verloren, was zu einem Verlust von bis zu 30 Prozent der bereitgestellten Energie führt.⁴² Durch gezielte Veränderung CO₂-umwandelnder

Enzyme und Stoffwechselwege erhofft man sich, diesem Verlust entgegenzuwirken.⁴³ Eine Reihe von Ansätzen wird hierzu verfolgt:

- Substitution der CO₂-umwandelnden Enzyme in Pflanzen und Algen durch mikrobielle Enzyme beziehungsweise zielgerichtet veränderte Varianten mit erhöhter katalytischer Effizienz⁴⁴,

42 Zhu et al. 2010; Walker et al. 2016.

43 Erb/Zarzycki 2016.

44 Greene et al. 2007; Kreel/Tabita 2015; Lin et al. 2014; Occhialini et al. 2016.

- Etablierung von CO₂-Konzentrierungsmechanismen in Pflanzen- und Algenzellen, die die Effekte der Photorespiration minimieren und Ertragssteigerungen von bis zu 30 Prozent versprechen, sowie
- Realisierung neuartiger, am Reißbrett entworfener CO₂-reduzierender Stoffwechselwege mit höherer Effizienz⁴⁵.

Neben den zuvor genannten Ansätzen, die darauf abzielen, die Licht- beziehungsweise Dunkelreaktion zu verbessern, konzentrieren sich weitere Versuche darauf, gezielt einzelne Wertstoffe aus dem Stoffwechsel photosynthetischer Organismen abzuleiten. Hierzu wird der Metabolismus photosynthetischer Organismen mittels genetischer/synthetischer Biologie so verändert, dass bevorzugt ein höherwertiges Produkt in größeren Mengen gebildet wird. Zu diesen Produkten zählen vor allem Wasserstoff⁴⁶, Biotreibstoffe und Carbonsäuren⁴⁷, die als Brenn- beziehungsweise Wertstoffe in der chemischen Industrie eingesetzt werden können. Erste Versuche zielen darauf ab, die Dunkelreaktion in biotechnologisch etablierten Mikroorganismen zu implementieren, um neuartige CO₂-reduzierende Produktionsstämme für die Biotechnologie und hybride Photosynthese-Systeme (siehe Abschnitt 2.1.3) zu schaffen.⁴⁸

Ferner können durch die Kopplung von bestimmten Enzymen, den Oxidoreduktasen, an die natürliche Photosynthese rekombinante Cyanobakterien für die lichtkatalysierte, enantioselektive Reduktion von C=C-Bindungen, das heißt asymmetrische Synthesen, genutzt werden. Entsprechende Produkte wurden bereits mit ganzen Zellen im Gramm-pro-Liter-Maßstab erreicht.⁴⁹

2.1.3 Hybride Photosynthese

Bei hybriden photosynthetischen Systemen handelt es sich um die Kopplung von biologischen mit nicht-biologischen Komponenten. Diese Systemintegration hat zum Ziel, CO₂ lichtgetrieben zu reduzieren. In den meisten hybriden Systemen wird ein photovoltaischer Prozess mit einer biologischen Dunkelreaktionskette verbunden. So wird über photovoltaisch erzeugten Strom mittels Elektrolyse Wasser und Kohlendioxid zu Wasserstoff (H₂), Kohlenmonoxid (CO) oder Ameisensäure reduziert. Nachfolgend können Mikroorganismen aus diesen Rohstoffen organische Wertstoffe synthetisieren (siehe exemplarisch Abbildung 2-3 A).

Die Kombination von Elektrolyse und Fermentation überführen derzeit die Unternehmen Siemens und evonik in eine Versuchsanlage, in der zunächst Wasserstoff und Kohlenmonoxid elektrolytisch hergestellt werden. Im nächsten Schritt werden diese Gase fermentiert zu Essigsäure und Ethanol (Abbildung 2-3 B) und in weiteren Fermentationsschritten in Butanol und Hexanol umgewandelt.⁵⁰ Die Produkte wiederum sind Ausgangsstoffe für Spezialkunststoffe und Nahrungsergänzungsmittel. Angestrebt werden hier Produktionskapazitäten von bis zu 20.000 Tonnen pro Jahr.⁵¹ Mit diesem hybriden System können Sonnenlichtumwandlungseffizienzen von knapp 10 Prozent erreicht werden. Das System muss jedoch mit fast hundertprozentigem CO₂ betrieben werden, das heißt, atmosphärisches CO₂ (0,04 Prozent) müsste mit erheblichem Energieaufwand (mindestens 20 kJ/mol) aufkonzentriert werden. Tatsächlich ist der Plan, Kraftwerksabgase zu verwenden.

⁴⁵ Schwander et al. 2016; Bar-Even et al. 2010.

⁴⁶ Rögner 2015; Rumpel et al. 2014.

⁴⁷ Larkum et al. 2012; Banerjee et al. 2016, S. 432.

⁴⁸ Antonovsky et al. 2016.

⁴⁹ Köninger et al. 2016.

⁵⁰ Haas et al. 2018.

⁵¹ <http://corporate.evonik.de/de/presse/pressemitteilungen/Pages/news-details.aspx?newsid=72462>.

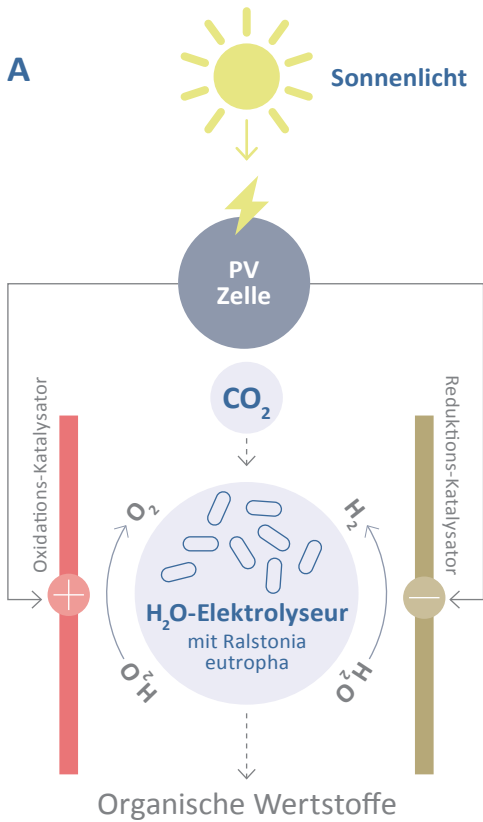
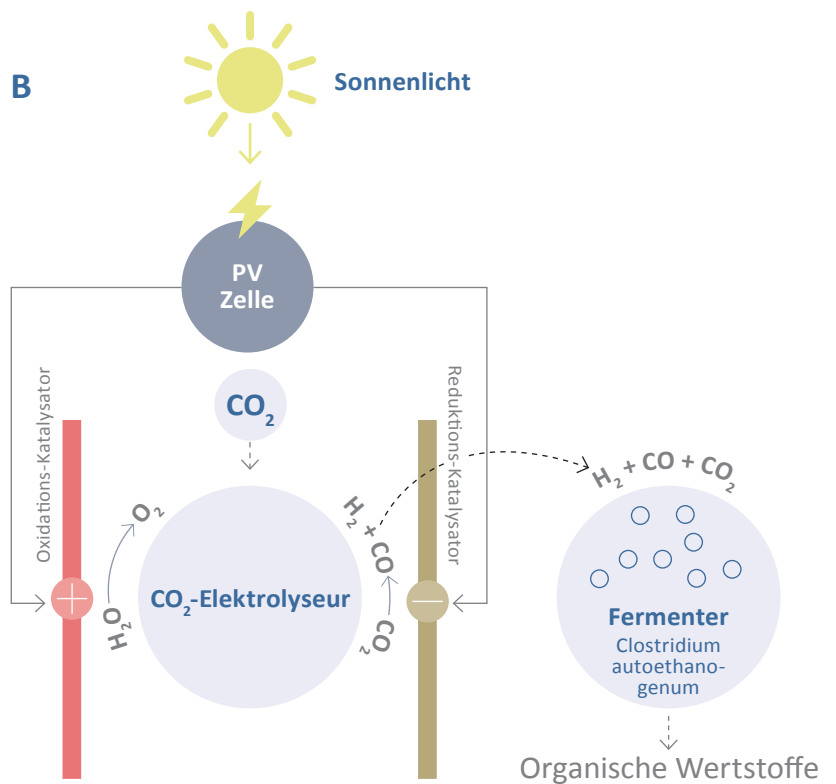


Abbildung 2-3 A zeigt photovoltaisch getriebene Elektrolyse von Wasser zu H_2 und O_2 , die anschließend im selben Reaktionsgefäß von dem Knallgasbakterium *Ralstonia eutropha* für die Reduktion von CO_2 in Wertstoffe wie Isopropanol genutzt werden.⁵² Das Knallgasbakterium ist in der Lage, mit H_2 und O_2 als einziger Energiequelle und CO_2 als einziger Kohlenstoffquelle zu wachsen. Gentechnisch können Bakterienstämme konstruiert werden, die in diesem Prozess gezielt organische Wertstoffe wie Isopropanol, C4- und C5-Alkohole oder auch das Bioplastik Polyhydroxybutyrat produzieren. Das Knallgasbakterium ist robust gegenüber den Elektrokatalysatoren aus Cobaltoxidphosphaten ("CoPi") und toleriert hohe Konzentrationen reaktiver Sauerstoffspezies. Im Labormaßstab wurden mit atmosphärischem CO_2 (0,04 Prozent) organische Verbindungen mit einer Sonnenlichtumwandlungseffizienz von fast 10 Prozent produziert, was die Umwandlungseffizienz der natürlichen Photosynthese bei Weitem übertrifft. Dieses hybride, bioelektrochemische System ist außerdem recht stabil und reduziert CO_2 mit weitgehend konstanter Rate für mehr als fünf Tage. Das vorliegende System ist noch durch eine niedrige Elektrolyse-Stromdichte (1 mA/cm^2) begrenzt, die für eine industrielle Nutzung um das Hundertfache zu steigern wäre.⁵³

Abbildung 2-3 B zeigt ein hybrides System, das dem Ziel einer höheren Stromdichte bereits näherkommt. Es besteht aus einem photovoltaisch getriebenen CO_2 -Elektrolyseur, der mit einer silberbasierten Gasdiffusionskathode ausgestattet ist und bei einer Elektrolysespannung von 3,5 Volt mit einer Stromdichte von 300 mA/cm^2 aktiv ist. Die Ausbeute an CO beträgt 80 Prozent, die übrigen 20 Prozent der Elektronen fließen in die Reduktion von Protonen zu H_2 . Bei höheren Spannungen nimmt der H_2 -Anteil zu und die energetische Umwandlungseffizienz ab. Die in diesem CO_2 -Elektrolyseur gebildeten Gase CO und H_2 werden zusammen mit nicht umgesetztem CO_2 in einen separaten Fermenter geleitet. Die sogenannte Syngas-Mischung wird durch das Bakterium *Clostridium autoethanogenum* zu Essigsäure und Ethanol mit einer Effizienz von fast 100 Prozent umgewandelt.⁵⁴



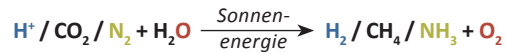
⁵² Grafik nach Liu et al. 2016.

⁵³ Larkum et al. 2012.

⁵⁴ Grafik nach Haas et al. 2018, Abb. 1, S. 33.

2.2 Teilprozesse der Künstlichen Photosynthese

Bei der Produktion von Brenn- und Wertstoffen müssen oft sowohl Reduktionsäquivalente (e^- , Elektronen) als auch Protonen (H^+ , positiv geladene Kerne des Wasserstoffatoms) unter Einsatz von externer Energie von einer Substanz auf eine andere übertragen werden. In der Chemie werden solche Vorgänge „protonengekoppelte Elektronentransfers“ genannt. Beim Prozess der Künstlichen Photosynthese stammt die dafür benötigte Energie aus der Absorption von Sonnenlicht. Auf diese Weise lässt sich nicht nur Wasserstoff als energiereiches Syntheseprodukt bilden, sondern auch kohlenstoffbasierte Brenn- und Wertstoffe, wie Methan (CH_4) aus der Reduktion von CO_2 oder Ammoniak (NH_3), als Energieträger oder Kunstdünger durch Reduktion des Luftstickstoffs (N_2). Im Gegensatz zu dieser Vielfalt möglicher Produkte ist Wasser, analog zur biologischen Photosynthese, die einzige Quelle für die zur Brenn- und Wertstoffbildung benötigten Elektronen und Protonen. Allgemein lassen sich die relevanten Reaktionen wie folgt formulieren:



Wie durch die Farbe der Buchstaben angedeutet, bestehen die lichtgetriebenen Elektronentransfer-Reaktionen der Künstlichen Photosynthese also immer aus zwei Teilen (den sogenannten Halbreaktionen): der Oxidation von Wasser als Elektronen- und Protonenquelle zu O_2 und der Reduktion von H^+ , CO_2 , N_2 etc. als Elektronen- und Protonensenke zu H_2 , CH_4 beziehungsweise NH_3 . Über die Reduktionsreaktionen werden die gewünschten Produkte hergestellt. Diese können im einfachsten Fall dazu verwendet werden, mit Sauerstoff unter Energieabgabe wieder zu den Ausgangsverbindungen zurück zu reagieren („thermische Nutzung“). Darüber hinaus stellen diese Verbindungen aber auch wertvolle Rohstoffe dar, so zum Beispiel Ammoniak, der in der Landwirtschaft als Düngemittel dient.

2.2.1 Lichtabsorption und Ladungstrennung

Wie in Abbildung 2-4 gezeigt, sind die Initialprozesse der Photosynthese Lichtabsorption und Ladungstrennung. In künstlichen Systemen können diese prinzipiell

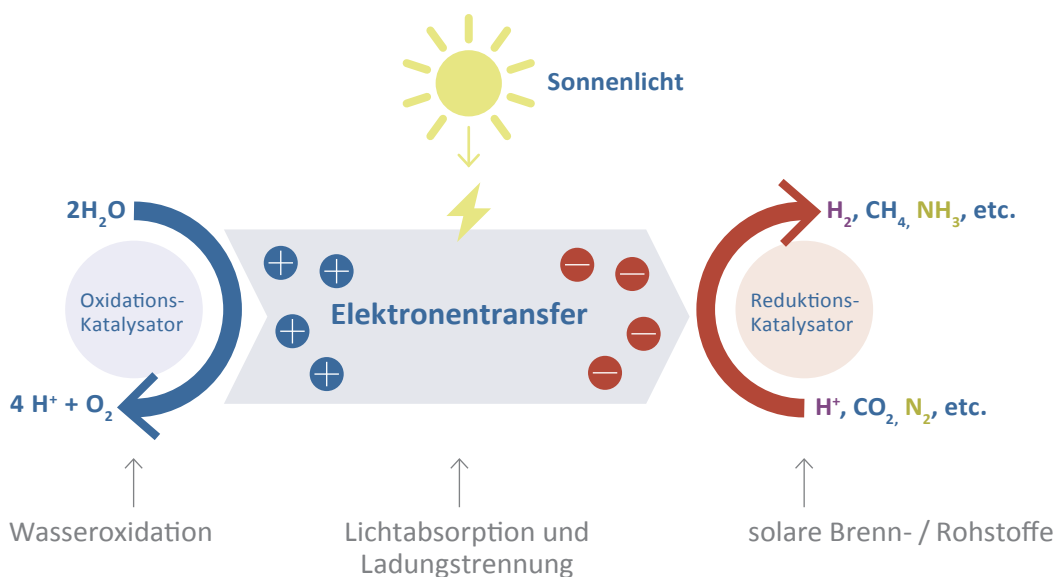


Abbildung 2-4: Teilprozesse der Künstlichen Photosynthese im Überblick. Nach Lichtabsorption und Ladungstrennung (Abschnitt 2.2.1) laufen die katalytische Wasseroxidation (2.2.3) und die Reduktion von CO_2 , H^+ und/oder N_2 zu Brenn- und Wertstoffen (2.2.4 bis 2.2.6) ab (Grafik: Ph. Kurz).

über lichtabsorbierende Pigmentmoleküle oder durch Festkörper (Photovoltaik, meist mit Halbleitern) erfolgen. In der biologischen Photosynthese sind für die Lichtabsorption und Ladungstrennung „Blattfarbstoffe“ verantwortlich, unter denen die grünen Chlorophyllmoleküle die prominentesten sind.

Seit Jahrzehnten werden daher synthetische, molekulare Farbstoffe entwickelt, die sich analog zu Chlorophyllen für den lichtinduzierten Ladungstransfer einsetzen lassen. Dieser Ansatz hat wegen der großen Vielfalt synthetisch zugänglicher Verbindungen eine Reihe von Vorteilen:

- Durch die oft sehr gut planbare Variation ihrer Strukturen lassen sich wichtige Eigenschaften wie Farbe, Löslichkeit oder Redoxpotenziale maßschneidern. Damit wird die Fähigkeit, Elektronen aufzunehmen oder abzugeben, fast beliebig und inzwischen gut planbar.
- Die meisten dieser Farbstoffmoleküle sind recht klein, sodass sich pro Volumen sehr viele von ihnen anordnen lassen, was eine sehr gute „Lichtausbeute“ zur Folge hat.
- Die Lichtabsorptionseigenschaften lassen sich weiter gezielt verbessern, indem weitere Moleküle als „Antennen-System“ um ein zentrales Pigment angeordnet werden.
- Komplizierte Synthesen erlauben es sogar, Farbstoffmoleküle direkt an katalytisch aktive Einheiten für die Produktbildung zu binden, um so im Idealfall einen vom Gesamtmolekül vorgegebenen, gerichteten Elektronenfluss zu erreichen.

Allerdings ist festzustellen, dass viele molekulare Farbstoffe für einen Einsatz in Katalyse-Systemen noch nicht ausreichend stabil sind, insbesondere in wässriger Lösung. Sie werden oftmals schon nach Tagen oder gar früher über unerwünschte Nebenreaktionen zersetzt.

Der neben der biologischen Photosynthese bekannteste Prozess zur Nutzung von Solarenergie ist wohl die Photovoltaik. Photovoltaische Elemente bestehen aus halbleitenden Festkörpermateriale wie Silizium, die Licht absorbieren und in elektrische Energie, das heißt Strom und Spannung, umwandeln. Der praktische Wert einer photovoltaischen Technologie ist durch das Zusammenspiel aus Wirkungsgrad, Kosten und Zuverlässigkeit gegeben. Ein hoher Wirkungsgrad der Umwandlung von Solarenergie in elektrische Energie ist wichtig, um möglichst viel elektrische Leistung pro Moduleinheitsfläche zu gewährleisten.

Der Elementarprozess in der Funktion einer Halbleitersolarzelle ist die Absorption eines Photons, das ein Elektron mit negativer Ladung aus dem Valenzband des Halbleiters ins Leitungsband hebt und einen leeren Platz, ein „Loch“, im Valenzband mit positiver Ladung hinterlässt. Dies ist für eine Photonenenergie, die genau der Bandlücke eines Halbleiters entspricht, mit 100 Prozent Effizienz möglich, wobei die Energie eines derartigen Photons direkt in elektrische Energie umgewandelt wird. Für Photonen niedrigerer Energie ist der Halbleiter transparent; sie werden nicht absorbiert. Photonen höherer Energie als der Bandlücke führen zur Erzeugung „heißer“ Photonen mit Energie hoch im Leitungsband, die anschließend rasch ihre Extraenergie an thermische Schwingungen, die Photonen, abgeben. Daher kann auch für diese höherenergetischen Photonen letztendlich nur die Energie der Bandlücke geerntet werden. Aus diesen beiden Gründen liegt die maximale Effizienz eines ideal an das Sonnenspektrum angepassten Halbleiters bei 33 Prozent. Silizium, das derzeit für Solarzellen am meisten eingesetzte Halbleitermaterial mit einer Bandlücke von 1,2 eV, ist diesem Optimum sehr nahe und sollte im Idealfall eine Effizienz von bis zu 29 Prozent erreichen können.

Ein Elektron-Loch-Paar ist zunächst durch elektrostatische Anziehung aneinander gebunden, es bildet ein „Exziton“. Dieses muss getrennt werden, um eine schädliche Rekombination zu vermeiden und die Ladungsträger in externen Kontakten zu sammeln. Kovalente Halbleiter wie Si oder GaAs haben eine hohe Dielektrizitätskonstante, welche die gegenpoligen elektrischen Ladungen gut voneinander abschirmt. Die Bindungsenergie eines Exzitons ist daher in kovalenten Halbleitern nahe der thermischen Energie von wenigen meV. In organischen Halbleitern dagegen ist diese Abschirmung bedeutend schwächer, und die Exzitonen-Bindungsenergie kann leicht 0,5 eV und mehr betragen. Diese Energie muss bei der Sammlung der Ladungsträger an externen Kontakten aufgebracht werden und geht daher der Energieausbeute verloren. In Perowskiten (es handelt sich dabei um mineralische Verbindungen aus Calcium, Titan und Sauerstoff) sorgen die eingebauten schweren Elemente wie Blei dafür, dass die Dielektrizitätskonstante hoch ist, was zu niedrigen Exzitonen-Bindungsenergien führt. Daher stehen diese Materialien derzeit im Fokus des wissenschaftlichen Interesses bezüglich neuartiger PV-Strukturen.

Ein dritter den elementaren Prozessen folgender Schritt ist der erforderliche Transport der Ladungsträger zu den Kontakten für negative (Elektronen) und positive Ladungen (Löcher), wobei wiederum die Beweglichkeit der Ladungsträger eine wesentliche Rolle spielt. Auch hier sind kristalline kovalente Halbleiter um Größenordnungen besser als andere Materialien, beispielsweise organische Verbindungen oder auch Perowskite.

Die Siliziumphotovoltaik⁵⁵ hat den derzeit größten und weiterhin wachsenden Marktanteil aller photovoltaischen Technologien (etwa 95 Prozent).⁵⁶ Die Wir-

kungsgrade kristalliner Siliziumsolarzellen konnten durch intensive Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten der letzten Jahrzehnte von etwa 1 Prozent auf über 25 Prozent gesteigert werden. Der Vorteil von Siliziumphotovoltaik gegenüber anderen Technologien ist neben einer inzwischen typischen Moduleffizienz von ca. 20 Prozent ihre hohe Zuverlässigkeit und der niedrige Preis. Langzeitstudien an Siliziummodulen zeigen, dass die Leistung der Module über einen Zeitraum von mehr als 20 Jahren nur geringfügig abfällt, eine hinreichende Langzeitstabilität also gewährleistet ist. Die inzwischen weltweite Massenproduktion von Siliziumsolarzellen hat eine drastische Senkung der Produktionskosten und damit der Kosten des durch PV erzeugten Stroms ermöglicht. Letzte Auktionen des Stroms großer PV-Anlagen endeten bereits mit Strompreisen von unter 2 ct/kWh. Interessante laufende Entwicklungen der Siliziumsolarzellentechnologie zielen darauf ab, die Effizienz bei möglichst weiter fallenden Kosten zu steigern, zum Beispiel durch Passivierung der Rückseite (sogenannte PERC-Technologie⁵⁷) oder durch die Verwendung einer dünnen Schicht von amorphem Silizium mit besonders guten Passivierungseigenschaften in der sogenannten Heterojunction-Technologie. Mit diesen Maßnahmen konnte der aktuelle Weltrekord von 26,2 Prozent Effizienz erzielt werden.⁵⁸ Weitere Steigerungen der Effizienz jenseits von 30 Prozent werden durch die Verbindung mit anderen Halbleitermaterialien mit größerer Bandlücke erwartet.

Dünnschichtphotovoltaikanlagen⁵⁹ beinhalten Komponenten, die aus dünnen Halbleiterschichten bestehen. Aufgrund der hier möglichen hochskaligen Produktion bei niedrigeren Temperaturen lassen sich Dünnschichtsolarzellen

55 Glunz 2014.

56 Weber et al. 2018.

57 Die Architektur der PERC-Zelle (Passivated Emitter and Rear Cell) ermöglicht im Wesentlichen eine verbesserte Lichtausbeute im hinteren Bereich der Zelle, die wiederum die Elektronenausbeute erhöht.

58 Yoshikawa et al. 2017.

59 Zeeman und Schropp 2012.

besonders kostengünstig herstellen. Ein zentraler Nachteil ist allerdings die geringere Effizienz. Die in den letzten Jahren rasch fallenden Preise von Modulen mit kristallinen Si-Solarzellen, die in Gigawatt-skaligen Fabriken kostengünstig produziert werden, haben den Kostenvorteil der Dünnschicht-Technologie weitgehend ausgeglichen. Ein besonders bemerkenswertes Beispiel für das Potenzial der Dünnschichtphotovoltaik bieten Perowskit-Solarzellen, bei denen mithilfe von organisch-anorganischen Hybridmaterialien schon wenige Jahre nach ihrer Entdeckung bereits Wirkungsgrade von über 20 Prozent⁶⁰ erreicht werden konnten. Derzeitige Nachteile dieser Technik sind aber ihre niedrigere Stabilität und geringe Zuverlässigkeit im Vergleich zur Siliziumphotovoltaik. Herausforderungen bestehen außerdem bei der Skalierbarkeit.

Die derzeit effizientesten photovoltaischen Zellen basieren auf Heterostrukturen mehrerer hochreiner Halbleiterschichten und erreichen Wirkungsgrade von über 45 Prozent⁶¹ (in Kombination mit optischen Linsen, die das Sonnenlicht auf die Solarzelle konzentrieren, die sogenannte *Concentrator Photovoltaics*).⁶² Derart hocheffiziente Photovoltaik ist wegen ihrer hohen Material- und Produktionskosten allerdings besonders kostenintensiv und daher trotz ihres großen Potenzials derzeit noch nicht konkurrenzfähig.

Nicht zuletzt sind auch Farbstoffsolarmodulen, nach ihrem Erfinder oft auch als „Grätzel-Zellen“ bezeichnet, in den letzten Jahrzehnten von reinen Forschungsobjekten im Labor bis zur Marktreife entwickelt worden.⁶³ In ihnen erfolgt die Lichtabsorption im Gegensatz zu den meisten Photovoltaikmodulen durch molekulare Farbstoffe. Diese befinden sich in einer

Grätzel-Zelle allerdings nicht in Lösung, sondern werden auf preisgünstigen, leitenden Materialien immobilisiert. Die auf diese Weise „kontaktierten“ Pigmente injizieren nach Anregung durch Licht Elektronen in die leitende Schicht, von wo sie Richtung Verbraucher fließen. An diesen Prozess gekoppelte Reaktionen an einer Gegenelektrode sowie der über einen Flüssigelektrolyten vermittelte Elektronenfluss schließen den Stromkreis der Grätzel-Zelle. Der effiziente Ladungstransport durch das gesamte System und vor allem die Langzeitstabilität der molekularen Farbstoffe stellen noch zu lösende Probleme dar. In den letzten Jahren konnten hier aber wichtige Durchbrüche erreicht werden, sodass die erkennbaren Vorteile von Farbstoffsolarmodulen – ihr günstiger Preis, die Verarbeitung in fast beliebiger Farbe und Form und die gute Energieumwandlungseffizienz – in Zukunft vielleicht in größerem Umfang nutzbar werden könnten.

Trotz der fundamentalen Unterschiede der verschiedenen Ansätze in Bezug auf die eingesetzten Materialien – molekulare Farbstoffe versus halbleitende Festkörper – gibt es zukünftig zentrale Herausforderungen, die speziell bei integrierten Systemen mit unmittelbarer Kopplung des photovoltaischen Systems mit Katalysatoren zu lösen sind:

- Durch die Lichtabsorption muss eine ausreichende Potenzialdifferenz aufgebaut werden, um den angestrebten chemischen Prozess überhaupt möglich zu machen. Für die lichtgetriebene Spaltung von Wasser in H_2 und O_2 liegt das theoretische Minimum bei ca. 1,23 Volt. Dazu addieren sich im realen Betrieb jedoch immer die Überpotenziale der Katalysatoren, sodass je nach Güte der Katalysatoren und erforderlicher Stromdichte Potenzialdifferenzen von 1,5 bis 2,5 Volt benötigt werden.⁶⁴ Die verwendeten lichtabsorbierenden Stoff-

⁶⁰ Yang et al. 2017.

⁶¹ Dimroth et al. 2016.

⁶² Philips und Bett 2014.

⁶³ O'Regan und Grätzel 1991.

⁶⁴ Bertau et al. 2013.

fe sollten einen möglichst großen Bereich des sichtbaren Sonnenspektrums effizient nutzen können. Aus den ersten beiden Anforderungen resultiert, dass in der Regel eine Kombination aus Absorbern zur Anwendung kommen wird. Dies kann zum Beispiel in Form von Antennen- oder Tandem-Systemen realisiert werden, die auch aus verschiedenen Materialien bestehen können.

- Die photophysikalischen Eigenschaften müssen gut sein. Kenngrößen hierfür sind hohe Absorptionskoeffizienten, gute Wirkungsgrade bei der Ladungstrennung, das heißt Quantenausbeuten, eine geringe Rekombination der einmal getrennten Ladungen und insbesondere für große molekulare Systeme ein gerichteter Ladungstransfer, der mit möglichst wenig Nebenreaktionen zum Produkt führt.
- Die eingesetzten Absorber benötigen eine sehr gute Photo-Stabilität; sie dürfen also keine Zersetzungsreaktionen zeigen, obwohl nach der Lichtanregung oft kurzzeitig äußerst reaktive Zwischenprodukte entstehen.

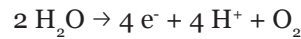
2.2.2 Katalysatoren und Effizienz der chemischen Teilprozesse

Die Künstliche Photosynthese unterscheidet sich von der Solarenergienutzung zur Elektrizitätsgewinnung dadurch, dass Lichtabsorption und Ladungstrennung nicht primär der Erzeugung elektrischer Energie dienen, sondern chemische Prozesse antreiben. Dies kann in den meisten Fällen nur durch den Einsatz von Katalysatoren gelingen, die in direktem elektrischem Kontakt mit der Lichtabsorptionseinheit stehen. Die Eigenschaften der Katalyse-Systeme sind dabei für die energetische Effizienz des jeweiligen chemischen Schrittes von elementarer Bedeutung (siehe Kasten S. 33).

2.2.3 Teilprozesse Wasseroxidation, O₂-Entwicklung

Die Wasseroxidation stellt einen Schlüsselprozess für die Künstliche (und auch

die biologische) Photosynthese dar, da über sie sowohl Elektronen als auch Protonen aus dem fast unbegrenzt verfügbaren Rohstoff Wasser gewonnen werden. Als Nebenprodukt wird dabei Sauerstoff (O₂) freigesetzt. Dies geschieht gemäß folgender Reaktionsgleichung:



Bezüglich der wissenschaftlich-technologischen Herausforderungen lassen sich drei Varianten unterscheiden, die durch unterschiedliche „Elektrolytlösungen“ charakterisiert sind; das heißt, sie unterscheiden sich in der Wahl der im Wasser gelösten Ionen.

Alkalische Wasseroxidation (hohe Konzentration von OH⁻ im Elektrolyten, pH >13)

Hier können gut verfügbare, kostengünstige Metalle als Katalysatoren eingesetzt werden, deren katalytisch aktive Phase (Oberflächenschicht) ein Oxid oder Hydroxid ist. Systematische Untersuchungen ergeben geringe Überpotenziale zum Beispiel für nanostrukturierte Nickel-Eisen-Mischoxide ($\eta < 0,25 \text{ V}$ bei 10 mA/cm^2). Auch viele bereits erhältliche großtechnische Systeme basieren auf Nickelstahlblechen (in Natron- oder Kalilauge bei Temperaturen von 60 bis 80 °C), und auch hier sind im Dauerbetrieb nur geringe Überpotenziale für Stromdichten $> 500 \text{ mA/cm}^2$ nötig.

Bei der direkten Kopplung von Photoreaktion, Wasseroxidation und reduktiver Produktbildung unterscheiden sich die Anforderungen an das Katalysatormaterial. Da die Dimensionen des Photomaterials (zum Beispiel mehrschichtige Siliziumsolarzellen) vergleichsweise großflächige Katalysatorflächen zulassen, sind Stromdichten von 10 bis 50 mA/cm² auch bei maximaler Sonnenlichtintensität ausreichend. Dann kommen meist dünne Katalysatorschichten (Dicke im Nano- und unteren Mikrometerbereich oder Nanopartikel) zum Einsatz.

Überpotenziale und Effizienz der Katalyse am Beispiel der Wasseroxidation⁶⁵

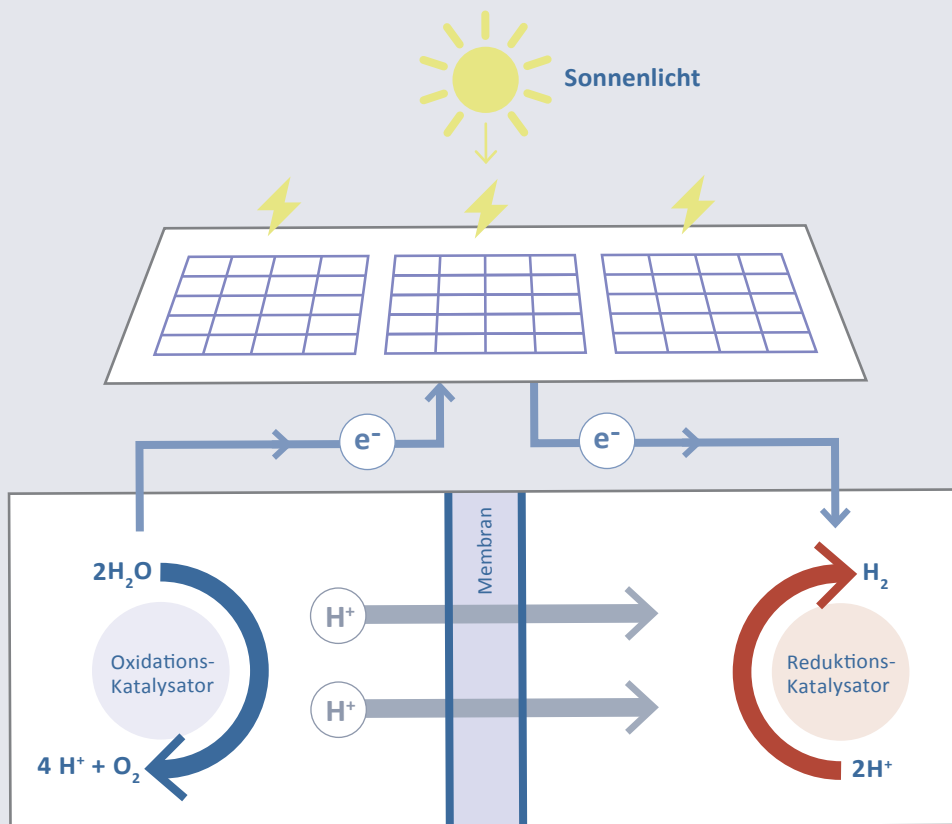


Abbildung 2-5: Halbreaktionen der elektrisch getriebenen Wasserspaltung (Grafik: Ph. Kurz).

Damit beispielsweise die Wasseroxidation (siehe Abbildung 2-5 links) an der Elektrode stattfinden kann, muss das Potenzial hier positiver sein als das Gleichgewichtspotenzial ($E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}$) von ca. +1,23 Volt (versus RHE, Potenzial beziehungsweise elektrische Spannung in Bezug auf eine reversible Wasserstoffelektrode). Tatsächlich findet aber bei diesem Wert noch keine Reaktion statt, da weiterhin ein Überpotenzial (η) erforderlich ist, um akzeptable Reaktionsraten beziehungsweise Elektrodenströme für die Wasseroxidation zu erhalten. Das für eine technische Anwendung benötigte Elektrodenpotenzial E ergibt sich als Summe aus dem Gleichgewichtspotenzial der jeweiligen Halbreaktion (hier der Wasseroxidation) und dem Überpotenzial gemäß:

$$E = E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} + \eta$$

Im Falle der Katalyse an Elektrodenmaterialien wird η jeweils für eine im jeweiligen System relevante Stromdichte angegeben (zum Beispiel 10 Milliampere oder 1 Ampere pro cm^2).

Energetisch repräsentiert das Überpotenzial η die Energie, die beim Elektronenübertragungsprozess an der Elektrode verloren geht, da sie meist in Form von Wärme abgegeben wird. Die Aufgabe von Katalysatoren beziehungsweise katalytisch aktiven Elektrodenmaterialien ist es nun, das für hohe Umsatzraten beziehungsweise Stromdichten benötigte Überpotenzial so niedrig wie möglich zu halten; dies gilt für beide Halbreaktionen des Prozesses. So besteht eine große Forschungs- und Entwicklungsaufgabe im Feld der Künstlichen Photosynthese darin, geeignete Katalysatoren sowohl für Oxidation als auch für Reduktion zu entwickeln. Die Eigenschaften der Katalysatormaterialien bestimmen dabei in hohem Maße sowohl die energetische Effizienz als auch die chemische Selektivität des Systems.

⁶⁵ Dau et al. 2010.

Saure Wasseroxidation (hohe Konzentration von H^+ , $pH < 1$)

Für die saure Wasseroxidation kommt vor allem die leistungsfähige PEM-Elektrolysetechnologie zum Einsatz, die als kompakte „Sandwich-Bauweise“ von Anode, Kathode und protonenleitender Polymermembran realisiert werden kann. So können bei platzsparender und robuster Bauweise außerordentlich hohe Stromdichten erreicht werden ($> 1 \text{ A/cm}^2$), die außerdem im Gegensatz zum alkalischen Elektrolyseur innerhalb von Minuten hoch- und wieder heruntergefahren werden können. In Kombination mit Windkraftanlagen konnte dieses Konzept bereits erfolgreich erprobt werden und ist im Rahmen der Künstlichen Photosynthese insbesondere für kleinere, dezentrale Systeme zur Kopplung von Photovoltaikanlagen mit Brennstoff- oder Treibstoffherzeugung von Interesse. Allerdings wird in PEM-Elektrolyseuren aufgrund der Auflösungstendenzen fast aller Oxide in sauren Medien bisher praktisch nur Iridium-Oxid als Wasseroxidationskatalysator eingesetzt. Da Iridium ein extrem seltenes und damit teures Element ist, kann der Einsatz solcher Katalysatoren jedoch nur als eine Übergangstechnologie diskutiert werden.

Neutrale Wasseroxidation (geringe Konzentration von sowohl H^+ als auch OH^- , mittlere pH-Werte)

Die Wasseroxidation im neutralen pH-Bereich erscheint aus sicherheitstechnischen Erwägungen attraktiv (Vermeidung starker Säuren und Basen). Sie ist nach heutigem Stand außerdem essenziell für die Wasseroxidation im Zusammenspiel mit der elektrokatalytischen CO_2 -Reduktion, da die CO_2 -Begasung des Elektrolyten im Normalfall zu einer Hydrogencarbonat-Lösung mit einem pH-Wert zwischen 5 und 10 führt. Bisher liegen jedoch bei vergleichbaren Überpotenzialen die erreichbaren Stromstärken meist um mehrere Größenordnungen unter denen der alkalischen oder sauren Wasseroxidation, auch bei elektrisch eigentlich gut

leitenden und pH-Effekte abpuffernden Elektrolyten. Die Gründe hierfür sind bislang nur teilweise verstanden.

Stand von Forschung und Entwicklung

Prinzipiell sind keine wissenschaftlich-technologischen Durchbrüche mehr erforderlich, um die alkalische beziehungsweise saure Wasseroxidation großtechnisch an die Erzeugung von „grünem“ Strom zu koppeln. Insgesamt würde dann ein System aus zwei direkt miteinander verbundenen Baueinheiten eingesetzt (siehe Abbildung 2-5): 1) Erzeugung regenerativer Elektrizität (z. B. durch Solarzellen) und Strom-Spannungs-Konversion, um „passende“ Elektrolysespannungen zu generieren; 2) Wasseroxidation und zum Beispiel Wasserstoffbildung in einer an das Strom-Modul angeschlossenen Elektrolyse-Anlage.

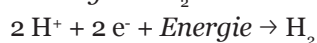
Aber es gibt auch noch Entwicklungsbedarf: So ist im Alkalischen die Entwicklung leistungsfähiger Austauschmembranen für Hydroxid-Ionen (OH^-) nötig, um so kompaktere und kostengünstigere Anlagen insbesondere für die dezentrale Brennstoffherzeugung zu ermöglichen. Wegen der Vorteile bereits existierender PEM-Systeme ist die Entwicklung iridiumfreier Katalysatormaterialien für die saure Wasseroxidation von großem Interesse. Um die (Elektro-)Katalyse der CO_2 -Reduktion in wässrigem Medium zu ermöglichen, werden weiterhin effiziente Katalysatoren für die neutrale Wasseroxidation dringend benötigt. Und schließlich kommen bei direkter Kopplung von Photomaterial und Wasseroxidation oft nanostrukturierte Katalysatorfilme von geringer Dicke zum Einsatz, deren Langzeitstabilität bisher noch nicht befriedigend ist und weiterer experimenteller Untersuchungen bedarf. Darüber hinaus sind kritische Korrosions- bzw. Auflösungsprozesse zu berücksichtigen, die sich möglicherweise durch eine dynamische "Selbstreparatur" beheben lassen.⁶⁶

⁶⁶ Lutterman et al. 2011.

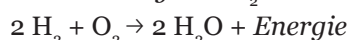
2.2.4 Teilprozesse Protonenreduktion, H₂-Entwicklung

Von den Reaktionen, die es für die Produktion „solarer Brennstoffe“ zu meistern gilt, zählt die Bildung von Wasserstoff unbestritten zu den einfachsten. Ein Blick auf die Reaktionsgleichung zeigt, dass hierbei formal vier Elementarteilchen (zwei Protonen und zwei Elektronen) zu H₂, dem leichtesten stabilen chemischen Molekül überhaupt, kombiniert werden.

Bildung von H₂:



Verbrennung von H₂:



Mit Sauerstoff aus der Luft reagiert Wasserstoff unter Abgabe von viel Energie zu Wasser – es entsteht dabei also ein ungiftiges Abgas. Diese Verbrennungsreaktion wird heute bereits routinemäßig in Wasserstoff-Brennstoffzellen (oder spektakulärer: in Raketentriebwerken) zur Energieerzeugung auf H₂-Basis genutzt und stellt eine etablierte Technologie sowohl für stationäre als auch für mobile Anwendungen dar. Heute wird Wasserstoff allerdings weniger als Energiespeicher als vielmehr für die chemische Synthese (Raffinerien, Ammoniakproduktion, organische Chemie) verwendet. Beim großtechnischen Einsatz von Wasserstoff bestehen derzeit noch mindestens zwei wesentliche Herausforderungen:

- Die Energiedichte von H₂-Gas ist (bezogen auf das Volumen) klein. So werden derzeit für den Transport Druckgasbehälter mit hohem Druck (> 500 bar) oder Pipelines mit hohen Flussraten eingesetzt, um größere H₂-Mengen (und damit größere Energieinhalte) bewegen zu können.
- Kombiniert mit Luft bildet H₂-Gas ein explosionsfähiges Gemisch, ähnlich wie es auch bei Erdgas oder Benzindämpfen der Fall ist. Daher sind für den Energieträger Wasserstoff andere

Sicherheitsauflagen zu erfüllen als zum Beispiel für Kohle oder Öl.

Trotzdem ist Wasserstoff bereits heute aufgrund der oben genannten Anwendungen ein industrielles „Alltagsprodukt“. Allein in Deutschland werden jährlich mehr als 50 Milliarden Kubikmeter H₂-Gas produziert.⁶⁷ Allerdings erfolgt die Herstellung von Wasserstoff derzeit weltweit zu mehr als 80 Prozent aus fossilen Brennstoffen, vor allem über die Dampfreformierung von Erdgas. Da bei dieser Produktionsroute pro vier H₂-Produktmoleküle mehr als ein Äquivalent CO₂ entsteht, ist Wasserstoff derzeit also noch keineswegs ein „grüner“ Brennstoff.

Elektrolyse-Verfahren stellen einen alternativen Weg zur Wasserstoffherzeugung dar (siehe Kasten S. 36). Dabei findet die oben aufgeführte H₂-Bildungsreaktion in wässriger Lösung auf der Oberfläche von Elektroden statt. Sofern die dafür benötigte elektrische Energie aus erneuerbaren Quellen stammt, ist der so aus Wasser und mit zum Beispiel Sonnen- oder Windenergie erzeugte Wasserstoff tatsächlich „grün“. Eine solche elektrolytische Herstellung von H₂ ist allerdings derzeit noch nicht wirtschaftlich (auch bei Einsatz von „fossilem Strom“) und macht daher nur ca. 5 Prozent des derzeit global produzierten Volumens aus.⁶⁸

Weiterhin handelt es sich bei der Wasserstoffbildung um einen Zwei-Elektronen-/Zwei-Protonen-Prozess in wässriger Lösung. Es ist für hohe Reaktionsraten und geringe Energieverluste nötig, Katalysatoren für die Wasserstoffbildungsreaktion (Hydrogen Evolution Reaction, HER) einzusetzen. Ein hierfür seit über 150 Jahren verwendetes Katalysatormaterial ist Platinmetall, auf dem die H₂-Bildung sehr schnell und nahezu energieverlustfrei bei

⁶⁷ Diese und weitere Zahlen zur H₂-Produktion aus: Bertau et al. 2013.

⁶⁸ Ursua et al. 2012.

Überpotenzialen von $\eta \approx -50$ bis -100 mV stattfinden kann. Platinelektroden für die HER werden bis heute in kommerziell erhältlichen Elektrolyse-Systemen⁶⁹ für die Wasserstoffherzeugung genutzt, besonders für Reaktionen in saurer Lösung mit dem Polymermembran-Verfahren („PEM-Elektrolyseur“).

Trotz seiner hervorragenden Eigenschaften und seiner Stabilität wird das Edelmetall Platin aber wohl kaum der HER-Katalysator für eine hochskalierte Produktion von „solarem Wasserstoff“ sein können, denn dazu ist dieses Element auf der Erde zu selten und schon heute wegen des Einsatzes in der Katalyse sehr

Elektrolyse von Wasser

Mit der Kombination aus Photovoltaik und Wasserelektrolyse wird Solarenergie zur Herstellung von Wasserstoff aus Wasser genutzt. Das Prinzip der Elektrolyse ist seit Jahrzehnten bewährt und erprobt. Bei der Wasserelektrolyse wird Wasser durch elektrischen Strom in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Der Wirkungsgrad der Elektrolyse von Wasser liegt bei über 70 Prozent. In industriellen Anlagen wird eine 25- bis 30-prozentige Kaliumhydroxid-Lösung verwendet; die Temperatur beträgt rund 70 bis 90 Grad Celsius, um den Zellwiderstand zu reduzieren. Für die Elektrolyse von Wasser wird eine Membran benutzt. Als Elektrodenmaterial können zum Beispiel Rutheniumoxidhydrate (Anode) oder Platin (Kathode), aber auch leichter verfügbare Materialien wie Nickel verwendet werden.

Aktuell wird auch an der Hochtemperatur-Wasserdampf-Elektrolyse (bei 800 bis 1.000 °C) an Festelektrolyten geforscht. Durch die erhöhte Betriebstemperatur lässt sich hier die benötigte Spannung von ca. 1,90 auf 1,30 Volt senken.⁷⁰ Mit Wasserstoff aus Elektrolyse kann der CO₂-lastige Gasreformierungsprozess substituiert werden, wodurch sich die Emissionsbilanz von industriellen Prozessen stark verbessern lässt. Eine weitere Anwendung könnte die direkte Nutzung als Treibstoff für brennstoffzellenbetriebene Fahrzeuge sein.⁷¹

Um „überschüssige“ elektrische Energie aus Windkraft- oder Photovoltaikanlagen durch die Zerlegung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zu speichern, müssen die Anlagen jeweils rasch auf die Anforderungen durch die schnell schwankende Stromproduktion reagieren können. Die Linde Group, Siemens und die Stadtwerke Mainz haben die weltweit größte „Power-to-Gas“-Anlage dieser Art errichtet.⁷² Hier wird eine hochdynamische PEM-Druckelektrolyse installiert, die sich besonders für hohe Stromdichten eignet und schnell auf die großen Sprünge bei der Stromproduktion von Wind- und Solaranlagen reagieren kann. Dabei trennt im Elektrolyseur eine protonenleitende Membran (PEM) die Bereiche, in denen Sauerstoff und Wasserstoff entstehen.⁷³ Drei Elektrolyseeinheiten spalten Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff. Die PEM-Elektrolyseure⁷⁴ liefern den Wasserstoff mit einem Druck von bis zu 35 bar. Dadurch muss er nicht erst auf einen höheren Druck gebracht werden, um weiterverarbeitet oder gespeichert werden zu können.

⁶⁹ Zum Beispiel dem neuen „SILYZER“ von Siemens (Siemens 2015b).

⁷⁰ Die Sunfire GmbH hat ein Hochtemperatur-Wasserdampf-Elektrolyse-System basierend auf Festelektrolyten mit einer Leistung von 150 kW Eingangsleistung ausgeliefert.

⁷¹ Siemens 2015a.

⁷² Das Forschungsprojekt umfasst Investitionen von etwa 17 Millionen Euro und wird zur Hälfte vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie im Rahmen der „Förderinitiative Energiespeicher“ unterstützt.

⁷³ Siemens 2015c; Siemens 2015a.

⁷⁴ Siemens 2015b.

teuer. Seit Jahren beschäftigen sich Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler daher weltweit mit der Entwicklung von Alternativen zu herkömmlichen Platinkatalysatoren, wobei sie bereits beachtliche Fortschritte erzielen konnten:

Die Kenntnisse der Nanotechnologie erlauben es heute, statt massiver Platinelektroden winzige, feinverteilte Metallpartikel von wenigen Nanometern Größe zu präparieren und auf geeigneten Trägermaterialien zu stabilisieren. Solche Katalysatoren arbeiten zwar weiterhin auf Platinbasis, die benötigte Edelmetallmenge kann auf diese Weise aber deutlich reduziert werden. In biologischen Systemen wird die HER sehr effizient durch spezielle Proteine (sogenannte Hydrogenasen) katalysiert, die Eisen- und Nickelzentren als Ort der Katalyse enthalten.⁷⁵ In Analogie konnten synthetische molekulare Katalysatoren vor allem auf Basis dieser beiden – im Vergleich zu Platin sehr günstigen – Metalle entwickelt werden. Die Reaktionsmechanismen der HER wurden hier zum Teil detailliert aufgeklärt, was wiederum eine rationale Optimierung der Katalysatormoleküle erlaubt.⁷⁶ Als Resultat kennen wir heute edelmetallfreie Homogenkatalysatoren für die HER mit sehr hohen Umsatzraten, die allerdings noch keine ausreichende Langzeitstabilität zeigen. Es konnten interessante alternative Materialien für die heterogene HER-Katalyse auf Basis günstiger Metalle entwickelt werden. Dabei sind besonders Legierungen der Metalle Eisen, Kobalt oder Nickel zu nennen. Letztere kommen bereits routinemäßig in alkalischen Elektrolyseuren zum Einsatz. Aber auch ionische Verbindungen wie Molybdänsulfide erreichen inzwischen akzeptable Katalysatorkonzentrationen. Allerdings muss hier noch an Reaktionsgeschwindigkeit, Energieeffizienz (η derzeit meist oberhalb rund -200 mV) und Stabilität gearbeitet werden, bevor

ein technischer Einsatz dieser gut verfügbaren Platin-Alternativen möglich sein wird.

Wasserstoff stellt sicher ein interessantes Zielmolekül für die Künstliche Photosynthese dar.⁷⁷ Schon heute gibt es in Industrieländern wie Deutschland einen großen Bedarf für H_2 in der chemischen Industrie, und Technologien zur energetischen Wasserstoffnutzung sind ebenfalls gut etabliert. Für die Erzeugung großer Mengen von „solarem Wasserstoff“ über eine Künstliche Photosynthese sind jedoch weitere Anstrengungen in der Katalysatorentwicklung nötig, um besonders die bereits bekannten edelmetallfreien Verbindungen noch effizienter, haltbarer und reaktionsfreudiger zu machen.

2.2.5 CO_2 -Reduktion

Die betrachteten chemischen Teilprozesse der Wasseroxidation (siehe Abschnitt 2.2.3) und der Protonenreduktion (siehe Abschnitt 2.2.4) ermöglichen kombiniert die Bildung von Wasserstoff (H_2), dem einfachsten chemischen Energieträger. Hierbei ist die Selektivität und Produktspezifität im Allgemeinen kein Problem, da in wässrigen Lösungen allein H_2O oxidiert wird und spezifisch Protonen (H^+) zu molekularem Wasserstoff (H_2) reduziert werden.⁷⁸ Wasserstoff kann neben der „kalten Verbrennung“ in Brennstoffzellen (zur Elektrizitätserzeugung) auch direkt in Motoren, Generatoren und Heizanlagen thermisch genutzt werden, Letzteres ohne prinzipielle technologische Unterschiede zur Nutzung fossiler Brennstoffe. Die lichtgetriebene Wasserstoffbildung kann und wird daher im Allgemeinen als eine Möglichkeit der Künstlichen Photosynthese eingeordnet, auch wenn im Gegensatz zur natürlichen

⁷⁷ Siehe dazu auch Antonietti/Savateev (i. Ersch.).

⁷⁸ Als weiteres Reaktionsprodukt könnte Wasserstoffperoxid auftreten, allerdings wird dieses potenziell wertvolle Produkt im Normalfall nicht in größerem Umfang gebildet. Bei Verwendung von auf Kohlenstoff basierenden Elektrodenmaterialien kann es als unerwünschte Nebenreaktion zur Oxidation des Kohlenstoffs unter CO_2 -Bildung kommen.

⁷⁵ Lubitz et al. 2014.

⁷⁶ Coutard et al. 2016.

Photosynthese und Zellatmung die Umwandlung von CO_2 weder bei der Erzeugung von Wasserstoff noch bei dessen Nutzung (Verbrennung) involviert ist.

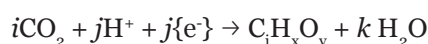
Die Künstliche Photosynthese beinhaltet jedoch auch die Synthese von kohlenstoffhaltigen Verbindungen, die in der Regel einfacher zu transportieren, zu speichern und zu nutzen sind. Es ist daher zu erwarten, dass in zukünftigen Systemen der Künstlichen Photosynthese die Gewinnung nicht-fossiler Brenn- und Wertstoffe aus Wasser und CO_2 zunehmend an Bedeutung gewinnen wird. Hierbei kann neben der prinzipiell möglichen lichtgetriebenen Reduktion von Kohlendioxid auch die klassische chemische Reduktion von CO_2 eingesetzt werden,⁷⁹ wobei die Übertragung von Elektronen auf CO_2 auf indirektem Weg erfolgt, zum Beispiel über die bereits technisch etablierte Gasphasen-Reaktion von Kohlendioxid mit H_2 -Gas, das zum Beispiel aus der lichtgetriebenen Wasserspaltung stammen könnte (vgl. Abbildung 1-6).^{80,81}

Die direkte elektrokatalytische CO_2 -Reduktion in Lösungen unter Nutzung von festen Katalysatorelektroden wird im folgenden Abschnitt erörtert. Die photoelektrokatalytische CO_2 -Reduktion durch direkte Kombination von photoaktiven Halbleitermaterialien und Katalysatoren wird dabei nicht separat diskutiert, da bezüglich der Katalysatormaterialien höchstwahrscheinlich dieselben Prinzipien und Probleme wie bei der rein elektrokatalytischen CO_2 -Reduktion von Bedeutung sind.

Direkte elektrokatalytische CO_2 -Reduktion

Ein typisches System zur elektrokatalytischen CO_2 -Reduktion enthält eine was-

seroxidierende Katalysatorelektrode (siehe Abschnitt 2.2.1) sowie eine Elektrode zur CO_2 -Reduktion. Der „Rohstoff“ CO_2 muss jedoch – im Gegensatz zum unproblematisch verfügbaren Wasser – gezielt zugeführt werden. Hierzu wird eine meist wässrige Lösung in der Umgebung der Reduktionselektrode mit CO_2 angereichert, typischerweise indem das CO_2 in gasförmiger Form in die Lösung gepresst wird. In der Lösung finden dann Reaktionen statt, die allgemein durch die folgende Gleichung beschrieben werden können:



Während in der biologischen Photosynthese meist Zuckermoleküle gebildet werden, die sechs Kohlenstoffatome enthalten (zum Beispiel Glukose, Summenformel: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), sind es bei der direkten elektrokatalytischen CO_2 -Reduktion (bisher) in erster Linie Produkte mit nur einem oder zwei Kohlenstoffatomen (C_1 - beziehungsweise C_2 -Produkte).⁸² Besonders häufige C_1 -Produkte sind die Gase Methan (Hauptbestandteil von Erdgas, CH_4) und Kohlenmonoxid (CO) sowie in geringerem Umfang die Flüssigkeiten Ameisensäure (beziehungsweise Formiat, HCOO^-) und Methanol (CH_3OH). Besonders häufige C_2 -Produkte sind das Gas Ethylen (C_2H_4) sowie Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Als weiteres, hier jedoch nicht erwünschtes Nebenprodukt tritt in praktisch allen Fällen Wasserstoff (H_2) auf. Im Normalfall dominieren zwei bis fünf Reaktionsprodukte, wobei das Produktspektrum vom Katalysatormaterial sowie vom Überpotenzial abhängt. Eine der Ursachen für die geringe Spezifität ist, dass die Gleichgewichtspotenziale (Redoxpotenziale) für die Bildung von Wasserstoff sowie der verschiedenen kohlenstoffhaltigen Reaktionsprodukte sehr ähnlich sind (siehe Abbildung 2-6). Eine hohe CO -Spezifität wurde zum Beispiel für auf Silber basierende Katalysatorelektroden erhalten (> 85 Prozent des reduzierenden Stroms

⁷⁹ Klankermayer et al. 2016.

⁸⁰ van de Krol/Parkinson 2017.

⁸¹ Der Sabatier-Prozess und das Fischer-Tropsch-Verfahren sind großtechnisch anwendbare Reaktionen zur Reduktion von CO_2 zu Methan und vielen weiteren Kohlenwasserstoffen.

⁸² Zhu et al. 2016.

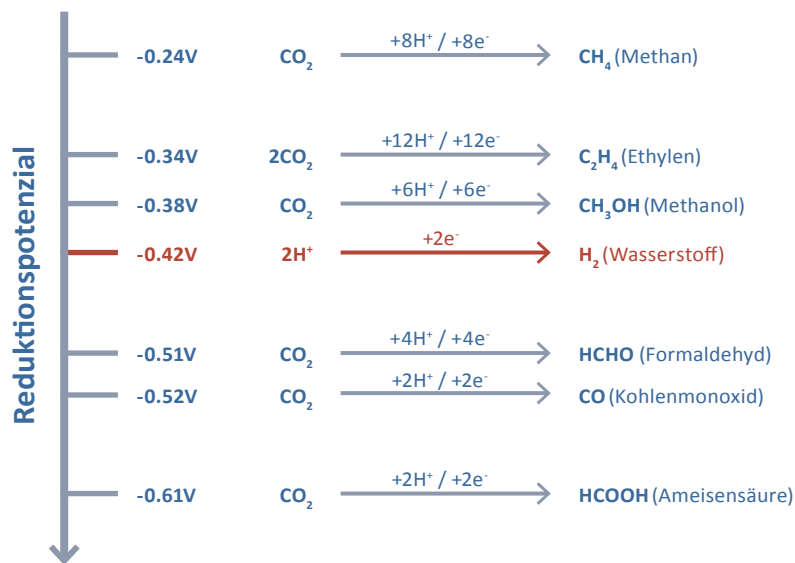


Abbildung 2-6: Reduktionspotenziale für wichtige Reaktionsprodukte der CO_2 -Reduktion bei neutralem pH-Wert (Potenziale versus Normal-Wasserstoffelektrode). Damit die jeweiligen Reaktionen tatsächlich mit hohen Raten (Stromdichten) ablaufen, müssen bei den derzeit bekannten Elektrokatalysatoren allerdings generell wesentlich negativere Elektrodenpotenziale (also hohe Überpotenziale) angelegt werden. Sämtliche Potenziale der gezeigten elektrokatalytischen CO_2 -Reduktionen liegen weiterhin in der Nähe des Gleichgewichtspotenzials der H_2 -Bildung (ebenfalls eingezeichnet, in Rot), wodurch die Produktspezifität und eine Unterdrückung der H_2 -Bildung bei möglichst geringen Überpotenzialen zu den derzeit zentralen Aufgaben bei der Katalysatorentwicklung zählen (Grafik: Ph. Kurz).

zur CO-Bildung), wobei das Verhältnis zwischen dem gebildeten Kohlenmonoxid- und Wasserstoffgas über das Überpotenzial kontrollierbar ist.⁸³ So kann zum Beispiel gezielt sogenanntes „Synthesegas“ (die Zusammensetzung H_2 :CO beträgt je nach Anwendung 1:1 bis 3:1) gewonnen werden, mit dem die Gasphasensynthese von Methan und weiteren kohlenstoffhaltigen Brenn- und Wertstoffen über etablierte technische Prozesse möglich ist. Eine gute Spezifität für die direkte Methanbildung (80 Prozent des eingesetzten Stroms) wurde für einen kupferbasierten Katalysator berichtet.⁸⁴ Die Nutzung anderer Elektroden ermöglicht die Bildung von C_2 -Produkten, insbesondere Ethylen und Ethanol, wobei der Anteil des reduzierenden Stroms zur Ethylenbildung den Wert von 30 Prozent überschreiten kann. Die elektrokatalytische Ethylenbildung könnte bei Nutzung von CO_2 aus Abgasen wegen des vergleichsweise hohen Marktpreises dieses Zwischenproduktes der chemischen

Industrie bereits in näherer Zukunft von ökonomischem Interesse sein (siehe auch 3.2). Neben komplexen nanostrukturierter metallbasierter Katalysatorelektroden sind auch neue kohlenstoffbasierte Materialien vielversprechend.⁸⁵

Forschung und Entwicklung zur Skalierbarkeit
Die elektrokatalytische oder auch direkt photoelektrolytische CO_2 -Reduktion ist sowohl für die unmittelbare Bildung von Brenn- und Wertstoffen als auch für die Produktion von Synthesegas von hohem Interesse. Der Übergang zu technologisch relevanten großskaligen Systemen kann – von möglichen Ausnahmen wie der Ethylenbildung aus Abgas- CO_2 abgesehen – nur langfristig in Angriff genommen werden. Grundlegende Forschungs- und Entwicklungsarbeiten sind in größerem Umfang erforderlich. Hierbei kann die systematische Erforschung der katalytischen Mechanismen eine wichtige Rolle spielen, was bisher nur in vergleichsweise geringem Umfang der Fall ist. Der eventuelle Erfolg

⁸³ Hatsukade et al. 2014.

⁸⁴ Manthiram et al. 2014.

⁸⁵ Zhu et al. 2016.

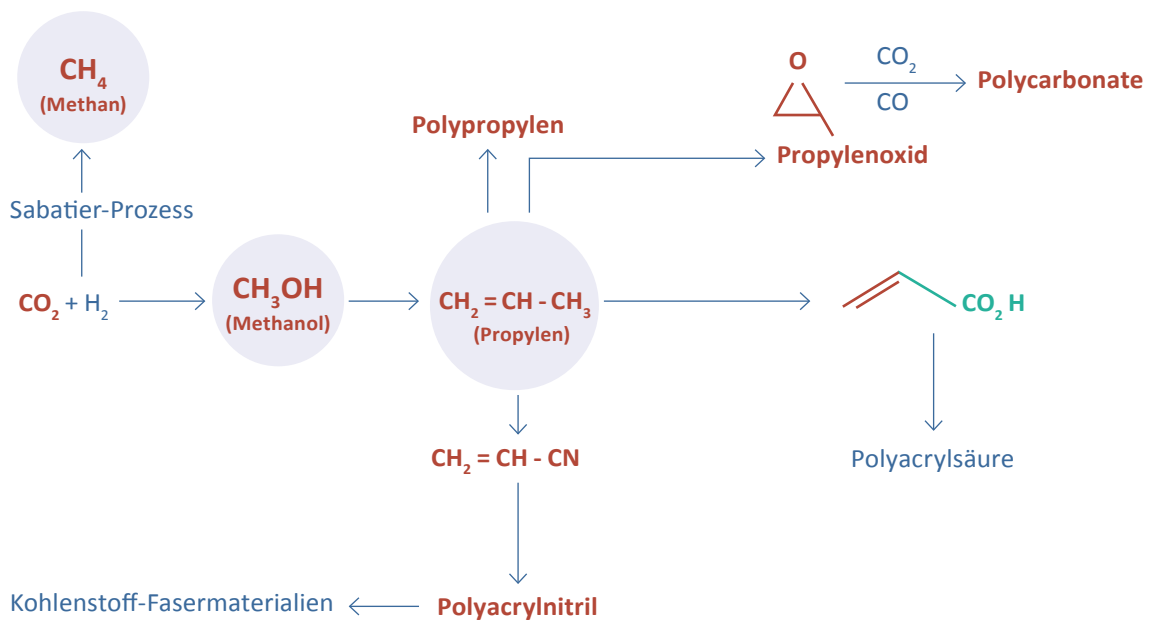


Abbildung 2-7: Chemische Verwertung von CO₂ als Kohlenstoffquelle für industrielle Kunststoffe (Grafik: M. Beller).

im Hinblick auf technologisch bedeutsame Systeme wird auch von schwer prognostizierbaren Entdeckungen abhängen, die als „Game Changer“ wirken könnten. Forschungs- und Entwicklungsbedarf besteht bei der CO₂-Reduktion aber allgemein bezüglich folgender Punkte:

- Produktspezifität,
- Steigerung der Energieeffizienz (auf > 50 Prozent),
- direkte oder indirekte Kombination mit Systemen zur Nutzung des „verdünnten“ atmosphärischen CO₂ (statt Nutzung des vorgereinigten CO₂ aus Kohleverbrennung beziehungsweise aus Zement- und Stahlwerken) sowie
- neuartige gekoppelte Katalysatorsysteme zur Bildung langkettiger Kohlenstoffverbindungen (C_{1>2}-Produkte).

CO₂ als Rohstoff

Schon seit fast einhundert Jahren wird CO₂ als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Harnstoff (2016 über 200 Millionen t/a)⁸⁶ genutzt. Neuerdings

sind Anwendungen im Kunststoffbereich (zum Beispiel (Poly-)Carbonate) im Einsatz (siehe Abbildung 2-7). Weitere große technische Anwendungen fehlen jedoch, was vor allem auf die thermodynamische Stabilität von CO₂ und den damit verbundenen enormen energetischen Aufwand zurückzuführen ist.

Als sichere und erneuerbare Kohlenstoffquelle ist Kohlendioxid ein interessanter C₁-Baustein für die Herstellung von Energieträgern und Wertstoffen. Die zentrale Herausforderung für die Nutzung von Kohlendioxid in großem Maßstab ist die kostengünstige und energieeffiziente Bereitstellung des Rohstoffs CO₂. Grundsätzlich ist zu unterscheiden zwischen der Abtrennung von CO₂ aus Verbrennungs- beziehungsweise Industrieabgasen (die typischerweise 5 bis 15 Prozent CO₂ aufweisen) einerseits und aus der Umgebungsluft andererseits

⁸⁶ <http://www.ceresana.com/de/marktstudien/chemikalien/harnstoff-urea/>.

(mit lediglich 0,04 Prozent CO_2),⁸⁷ wobei der letztgenannte Prozess des Direct Air Capture (DAC)⁸⁸ wegen der ca. 300 Mal geringeren CO_2 -Konzentration in der Umgebungsluft deutlich aufwendiger ist. Für die großskalige Bildung kohlenstoffbasierter Brenn- und Wertstoffe in der Künstlichen Photosynthese kann die Nutzung von hochkonzentriertem CO_2 aus Abgasen nur eine Übergangs- beziehungsweise Einstiegstechnologie sein; langfristig wird die Nutzung von CO_2 der Umgebungsluft erforderlich sein.

Die damit einhergehenden Herausforderungen sind vergleichbar mit denjenigen der CSS-Verfahren (Carbon Storage and Sequestration). Anders als dort wird bei der Künstlichen Photosynthese der CO_2 -Kohlenstoff als Rohstoff genutzt (CCU: Carbon Capture and Utilization).⁸⁹ Im Rahmen von CCS/CCU werden Technologien entwickelt, um CO_2 abzutrennen⁹⁰, zu reinigen⁹¹ und zu speichern.

Die Erhöhung der CO_2 -Konzentration erfordert Energie. Das theoretische (thermodynamische) Minimum des Energieaufwands für die Anreicherung von CO_2 aus der Umgebungsluft beträgt ca. 20 kJ/mol (126 kWh je Tonne CO_2). Wenn dieses CO_2 beispielsweise in Methanol umgewandelt wird, können damit 726 kJ/mol (Verbrennungsenthalpie) an Energie gespeichert werden (4580 kWh je Tonne „fixiertes“ CO_2), was einem Energieaufwand von 2,75 Prozent der gespeicherten Energie entspräche. In realen technischen Systemen zur CO_2 -Anreicherung vor dem Schritt der CO_2 -Umwandlung in Methanol

könnte die benötigte Energie zur Anreicherung zum Beispiel um das Fünffache erhöht sein, was den Energieaufwand auf 14 Prozent der chemisch gespeicherten Energie steigern würde. (Für die Methanbildung läge dieser Wert etwas niedriger, bei ca. 11 Prozent, für andere Stoffe wie zum Beispiel Ethanol geringfügig höher.)

Die Entwicklung verbesserter chemischer Techniken zur CO_2 -Anreicherung stellt ein aktuelles Forschungsgebiet dar.⁹² Unter anderem im Rahmen von Firmenneugründungen wurden Pilotanlagen zur Anreicherung von CO_2 aus der Umgebungsluft bereits erstellt, sodass die prinzipielle technologische Realisierbarkeit als gesichert gelten kann. Die Kosten zukünftiger Systeme (inklusive Investitions- und Kapitalkosten) könnten je Tonne konzentriertes CO_2 bei 100 bis 200 US-Dollar liegen, sind aber derzeit kaum zuverlässig schätzbar (Kostenschätzungen von 30 bis 1.000 US-Dollar je Tonne CO_2).⁹³ CO_2 kann also als Rohstoff verwendet werden, allerdings ist der Einsatz von CO_2 als Kohlenstoffquelle um eine Größenordnung teurer als der Einsatz von Kohle.

In der biologischen Photosynthese kann die CO_2 -Umwandlung auch ohne vorhergehende Anreicherung geschehen. Die Entwicklung künstlicher (chemischer) Systeme, die den Schritt der CO_2 -Anreicherung umgehen beziehungsweise direkt mit der Katalyse der CO_2 -Reduktion koppeln und so die Energieverluste deutlich dichter an das theoretische Minimum bringen könnten, wäre offensichtlich von hohem Interesse. Die entsprechende Forschung nach der Devise „High Risk – High Gain“ wird bisher jedoch nur in geringem Umfang verfolgt.

Zudem muss die zur Rückführung notwendige Energie aus nicht-fossilen Quellen und ohne zusätzliche CO_2 -Erzeu-

⁸⁷ Zwar erscheint die CO_2 -Abtrennung aus der Luft (0,04 Prozent) sehr aufwendig, jedoch könnten diese Systeme leicht skaliert werden, weil sie potenziell überall einsetzbar sind. BECCS (Bio-Energy with Carbon Capture and Storage) wird derzeit im Rahmen der AG „Bioenergie“ des ESYS-Projektes untersucht (<https://energiesysteme-zukunft.de/projekt/arbeitsgruppen/>).

⁸⁸ Sanz-Perez et al. 2016.

⁸⁹ Fishedick et al. 2015.

⁹⁰ Zum Beispiel aus Verbrennungsgasen durch Absorption, Membranabtrennung.

⁹¹ Die CO_2 -Reinheit ist wichtig für katalytische Prozesse.

⁹² Olfe-Kräutlein et al. 2016, S. 8.

⁹³ Sanz-Perez et al. 2016.

gung bereitgestellt werden. In der Regel sind „energiereiche“ Reagenzien (im Fall der Polycarbonate sind dies auf fossilen Rohstoffen basierende Epoxide) oder kostenintensive reduktive Prozesse erforderlich, um CO_2 zu anderen organischen Fein- und Bulkchemikalien, Materialien beziehungsweise Brennstoffen umzuwandeln.⁹⁴

Direkte oder indirekte CO_2 -Reduktion

Mögliche Szenarien für neue großtechnische Umwandlungen von CO_2 zu Bulkprodukten ist die direkte Reduktion mit Wasserstoff zu Methan, Methanol oder Alkanen. Für derartige Transformationen ist eine Vielzahl von homogenen und heterogenen Katalysatoren bekannt.⁹⁵ So gelingt beispielsweise die vollständige Reduktion zu Methan mithilfe nickelbasierter Katalysatoren, während Methanol mit kupferbasierten Katalysatoren erzeugt wird. Bei diesen beiden Produkten dominiert die Verwendung von heterogenen Materialien, die für technische Anwendungen nach weiterer Optimierung geeignet sind. Ameisensäurederivate aus CO_2 lassen sich sowohl mit molekular definierten Komplexkatalysatoren als auch mit nanostrukturierten heterogenen Katalysatoren herstellen. Für die industrielle Umsetzung all dieser Prozesse ist neben der Optimierung der Katalysatorsysteme die Verfügbarkeit von kostengünstigen Reduktionsmitteln aus erneuerbarer Energie von essenzieller Bedeutung.⁹⁶

Beispielhaft soll hier die Umwandlung von CO_2 in Methanol vorgestellt werden. Das Verfahren wurde in einer geothermal betriebenen Demonstrationsanlage in Island (Carbon Recycling International) kommerzialisiert. Das so gewonnene Methanol kann sowohl für die Kraftstoffherstellung als auch für die Erzeugung chemischer Produkte einge-

setzt werden. Perspektivisch könnten so die Herstellung von Essigsäure (über den sogenannten Monsanto-Prozess aus Methanol und CO) sowie die Umsetzung von Methanol zu Propylen über den sogenannten MTP-Prozess großtechnisch erfolgen. Propylen selbst findet breite Verwendung als Ausgangsstoff für eine Reihe von organischen Materialien (siehe Abbildung 2-7), die von Polypropylen (Werkstoff) über Polyacrylsäuren (unter anderem Superabsorber in Hygieneprodukten) bis hin zur Polyacrylnitrilfaser (PAN) reichen. Aus Letzterer entstehen moderne Textilien („Dralon“), aber auch Kohlenstofffasern, welche die Grundlage für die Herstellung von Leichtbauwerkstoffen im Automobilbereich sowie für Windräder zur Energieerzeugung sind. Durch Oxidation von Propylen zu Propylenoxid eröffnet sich der Zugang zu weiteren wichtigen polymeren Materialien für Kosmetik, Lebensmittel und Medizinprodukte, aber auch zur Herstellung von Polyurethanen (PU). Grundsätzlich kann auf diese Weise ein Großteil der heutigen Bulkchemikalien nachhaltig verfügbar gemacht werden (siehe Abbildung 2-7).⁹⁷

Neben einer zeitnahen Umsetzung von sequenziellen Prozessen (Herstellung von Wasserstoff aus erneuerbarer Energie und anschließende katalytische Reduktion von Kohlendioxid) sind direkte photo- und elektrokatalytische Umwandlungen von Kohlendioxid mittel- und langfristig interessanter, da sie energieeffizienter sein können. Dabei sind solche Reduktionen von CO_2 zu Kohlenmonoxid (CO), Ameisensäurederivaten, Methan oder Ethylen bereits grundsätzlich bekannt. Welches Produkt am Ende entsteht, ist vom verwendeten Katalysator beziehungsweise von der Elekt-

94 Liu et al. 2015.

95 Porosoff et al. 2016; Wang et al. 2011.

96 Liu et al. 2015.

97 Die Nutzung von CO_2 als Rohstoff zur Herstellung von organischen Chemikalien kann die globale Klimaveränderung allein nicht verhindern. Allerdings könnte die Herstellung von Brennstoffen („Solar Fuels“) auf Basis von Kohlendioxid und erneuerbarer Energie einen signifikanten Beitrag zur Reduktion von CO_2 -Emissionen leisten.

rode abhängig, wodurch wiederum nicht nur die Selektivität, sondern auch die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmt wird. Herausforderungen für die Zukunft stellen hier besonders die Verwendung kostengünstiger, nichttoxischer Metalle und die Entwicklung langzeitstabiler Systeme dar.

2.2.6 Ammoniak

Ammoniak (NH_3) ist eine sehr wichtige Basischemikalie und wird auch als Energieträger diskutiert. Derzeit ist besonders dessen Einsatz als Düngemittel in der Landwirtschaft bekannt. Aber auch nahezu alle industriellen Prozesse, die zu stickstoffhaltigen Verbindungen führen (zum Beispiel die Nylon-Produktion), basieren auf Ammoniak. Daher ist die Verfügbarkeit dieser Verbindung für die Menschheit heutzutage essenziell. Zukunftsszenarien gehen aber noch weiter und sehen in NH_3 und Ammoniakderivaten wie Hydrazin (N_2H_4) oder Aminboran (H_3BNH_3) auch potenziell interessante kohlenstofffreie, molekulare Wasserstoffspeicher und Treibstoffe mit hohen Energiedichten.⁹⁸

Die technische Herstellung von Ammoniak (Welt-Jahresproduktion rund 200 Millionen Tonnen) erfolgt heute kommerziell fast ausschließlich auf Basis fossiler Rohstoffe (vor allem Erdgas) mit dem Haber-Bosch-Verfahren; es wird weltweit (auch in Deutschland) in Großanlagen durchgeführt.⁹⁹ Der zweite Rohstoff für die Ammoniaksynthese ist Luft, die zu 80 Prozent aus molekularem Stickstoff (N_2) besteht. Dieser ist also wesentlich besser verfügbar als CO_2 , zählt aber auch zu den reaktionsträgsten Molekülen überhaupt. Daher sind für die direkte Umsetzung mit H_2 zu NH_3 im Haber-Bosch-Prozess hohe Temperaturen und Drücke notwendig, was einen enormen Energieverbrauch des Prozesses zur Folge hat. So wird die

industrielle Ammoniakproduktion für rund 1 bis 2 Prozent der weltweiten CO_2 -Emissionen verantwortlich gemacht. Die Entwicklung alternativer Verfahren zur nachhaltigen Produktion von Ammoniak ist daher ebenfalls eine wichtige technologische Herausforderung.

Die Synthese von „grünem“ Ammoniak könnte zum einen über die Umsetzung von nachhaltig erzeugtem Wasserstoff (zum Beispiel aus der Künstlichen Photosynthese) mit N_2 aus der Luft in klassischen Haber-Bosch-Anlagen erfolgen. Zu lösen wäre dafür primär das Problem der Gewinnung von hochreinem Stickstoff. Im Haber-Bosch-Prozess fällt dieser als Nebenprodukt der vorgeschalteten Dampfreformierung von Erdgas mit Luft (über die man üblicherweise den Wasserstoff für den Prozess gewinnt) automatisch an. Reiner Stickstoff wird dagegen derzeit per Luftverflüssigung (Linde-Verfahren) gewonnen, was wiederum energieintensiv ist.

Eine weniger energieintensive Form der Gewinnung von NH_3 stellen zum anderen elektrochemische Prozesse dar. Diese haben theoretisch das Potenzial, den Energieverbrauch bei der Ammoniakproduktion um rund 20 Prozent zu senken sowie die hohen Kosten der Hochdruck-Synthesanlagen zu umgehen.¹⁰⁰ Sowohl molekulare als auch heterogene Katalysatoren für die elektrochemische Reduktion von N_2 in Lösung befinden sich derzeit in der Entwicklung.¹⁰¹

Die Produktion des Wert- und Brennstoffs Ammoniak ist daher der aktuell am wenigsten weit entwickelte Zweig der Künstlichen Photosynthese. Angesichts des hohen Potenzials zur CO_2 -Einsparung und seiner auf absehba-

98 Lan/Tao 2014, Comotti/Frigo 2015.

99 Bertau et al. 2013.

100 Giddey et al. 2013.

101 Bei Ansätzen in wässriger Lösung ist wiederum zu beachten, dass – obwohl die Konzentration von Stickstoff in der Luft sehr hoch ist im Vergleich zu CO_2 – die Löslichkeit von Stickstoff in Wasser sehr gering ist im Vergleich zur Löslichkeit von CO_2 .

re Zeit großen Bedeutung für die Ernährung der Menschheit sollte er als möglicher Zielprozess der Umwandlung von Solarenergie aber verstärkt berücksichtigt werden.

2.3 Künstliche Photosynthese – Systemintegration

Das Ziel der Künstlichen Photosynthese ist es, Systeme zu entwickeln, in denen die Prozesse der Lichtabsorption, der Ladungstrennung und der Stoffumwandlung zu Brenn- beziehungsweise Wertstoffen zu einer funktionellen Einheit integriert sind. Derartige Systeme müssen für eine Anwendung schließlich auf die Größe von Quadratkilometern (Lichteinfangfläche) und Gigawatt (Leistung) skaliert werden, um in zentralen Anlagen Massenprodukte wie Wasserstoff, Methanol oder Ethylen zu günstigen Preisen gewinnen zu können. Zusätzlich sollten die Apparate eine Lebensdauer von mindestens zehn Jahren haben, damit sich die anfangs notwendigen Investitionen an Energie und Kapital

tatsächlich lohnen. Großanlagen dieses Typs gibt es bislang noch nicht, wohl aber Demonstratoren verschiedener Forschergruppen auf einer kleineren Skala. Die meisten davon dienen der Produktion von H_2 mittels Wasserspaltung,¹⁰² manche der CO_2 -Reduktion¹⁰³ oder Kombinationen aus beiden Prozesse, zum Beispiel zur Produktion höherer Alkohole.¹⁰⁴ Im Folgenden werden einige aktuelle Beispiele solcher Demonstratoren mit ansteigendem Integrationsgrad vorgestellt.

2.3.1 Getrennte PV-getriebene Elektrolyse-Systeme

Der wohl einfachste Aufbau eines Systems zur Künstlichen Photosynthese ist eine Solarzelle, die eine Elektrolysezelle antreibt (vgl. Abschnitt 2.2.4). Typische siliziumbasierte Solarzellen erzeugen unter Arbeitsbedingungen eine Spannung von 0,5 bis 0,7 Volt. Um die üblicherweise für die elektrokatalytische Wasserspaltung erforderliche Spannung von nur wenig unter 2 Volt zu erzeugen, sind also mindestens drei in Serie geschaltete Siliziumzellen nötig. Alternativ kann

Systemeffizienz bei der Umwandlung von Solarenergie

Die Effizienz der Solarenergieumwandlung (Solar Energy-Conversion Efficiency; gelegentlich auch vereinfacht als Wirkungsgrad bezeichnet) ist bei Photovoltaikmodulen definiert als das Verhältnis zwischen der Gesamtintensität der auf das Modul auftreffenden Sonnenstrahlung (W_{Solar} in W/m^2) und der elektrischen Leistung am Ausgang des Solarmoduls (W_{Produkt} in W/m^2):

$$\Phi_{\text{Solar}} = W_{\text{Produkt}} / W_{\text{Solar}}$$

Beträgt zum Beispiel bei vollem Sonnenlicht (circa $1.000 W/m^2$) die elektrische Ausgangsleistung $180 W/m^2$, so ergibt sich für Φ_{Solar} ein Wert von 18 Prozent – aktuell ein typischer Wert für ein Photovoltaikmodul auf Siliziumbasis. Die Standardbedingungen und Messprotokolle für die Ermittlung von Φ_{Solar} sind international eindeutig festgelegt, sodass eine gute Vergleichbarkeit dieses Leistungsparameters gewährleistet ist.

¹⁰² Ager et al. 2015.

¹⁰³ Schreier et al. 2015.

¹⁰⁴ Chong et al. 2016; Liu et al. 2016.

Zum selben Ergebnis führt die Berechnung von Φ_{Solar} , wenn anstelle der Leistungen (W_{Produkt} , W_{Solar}) die über eine Stunde auftreffende Energie der Sonneneinstrahlung (E_{Solar}) mit der über denselben Zeitraum erzeugten elektrischen Energie (E_{Produkt}) verglichen wird:

$$\Phi_{\text{Solar}} = E_{\text{Produkt}}/E_{\text{Solar}}$$

Im obigen Beispiel eines typischen Photovoltaikmoduls wäre E_{Solar} eine Kilowattstunde (kWh) und E_{Produkt} 0,18 kWh.

Wird die Solarenergie zur Bildung von Brennstoffen genutzt, kann ebenfalls die obige Gleichung zur Berechnung von Φ_{Solar} verwendet werden; dann gibt E_{Produkt} jedoch die chemisch gespeicherte Energie an. Diese kann auf verschiedene Weise definiert werden, wobei sich die jeweils erhaltenen Werte für Φ_{Solar} meist nur geringfügig unterscheiden. Am einfachsten ist es, die chemisch gespeicherte Energie als Brennwert zu definieren, das heißt als die Energie, die bei einer Verbrennung des unter Solarenergienutzung erzeugten Stoffes wieder als Wärme freigesetzt würde.¹⁰⁵ Für die Erzeugung von expliziten Wertstoffen, bei denen die chemische Energiespeicherung nicht im Vordergrund steht, ist Φ_{Solar} nicht unbedingt ein sinnvoller Leistungsparameter.

Bei Photovoltaikmodulen ist Φ_{Solar} nur in vergleichsweise geringem Maße abhängig von Sonnenlichtintensität, Temperatur und Jahreszeit. Dies ist bei der Solarenergienutzung durch Pflanzen, Algen und Cyanobakterien nicht der Fall. So tritt bei höheren Lichtintensitäten eine Sättigung der Photosyntheserate auf. Daher ist bei maximaler Sonneneinstrahlung der Wert von Φ_{Solar} wesentlich geringer als bei niedriger Intensität des Sonnenlichts. Hinzu kommen ausgeprägte Temperaturabhängigkeiten und starke jahreszeitliche Schwankungen. Die obige Gleichung zur Berechnung von Φ_{Solar} kann jedoch wiederum zur Anwendung kommen, um einen informativen Wert für die Effizienz der Solarenergienutzung zu erhalten. Hierzu wird die Energie der über ein volles Jahr eintreffenden Sonnenstrahlung in Beziehung zur Energie des über ein Jahr erzeugten Brennstoffes gesetzt. Bei Ackerpflanzen wäre dies zum Beispiel der Brennwert der im Laufe eines Jahres geernteten Biomasse. Die so gewonnenen Werte von Φ_{Solar} liegen typischerweise deutlich unter 1 Prozent.¹⁰⁶

Bei der Künstlichen Photosynthese wird die Frage der Lichtsättigung als Anpassung zwischen den Charakteristika von Lichtabsorption und primärer Ladungstrennung einerseits und den katalytischen Reaktionen andererseits diskutiert. Hier wird für jedes neu entwickelte System der Künstlichen Photosynthese separat zu beantworten sein, welche Rolle die Abstimmung der Teilprozesse beziehungsweise die Lichtsättigung bei der Bestimmung von Φ_{Solar} spielt.

Nicht zu verwechseln mit der Effizienz der Solarenergieumwandlung ist der Quantenwirkungsgrad, der sowohl in photovoltaischen Systemen als auch in der biologischen Photosynthese Werte von über 90 Prozent erreichen kann. Ein hoher Quantenwirkungsgrad ist für einen hohen Wert von Φ_{Solar} eine notwendige Voraussetzung, garantiert diesen aber keineswegs. Daher ist der Quantenwirkungsgrad allein für die Beurteilung der technologischen Leistungsfähigkeit nur von untergeordneter Bedeutung.

¹⁰⁵ Wenn die erzeugten Stoffe als Brennstoffe in einer Brennstoffzelle verwendet werden, sollte die Gibbs-Energie für die Berechnung von Φ_{Solar} verwendet werden.

¹⁰⁶ Blankenship et al. 2011.

die Spannung der Solarzelle(n) auch über elektronische Spannungswandler so erhöht werden, wie sie vom Elektrolyseur benötigt wird. Diese Umwandlung kann mit hoher Effizienz (über 90 Prozent) geschehen, ist jedoch mit höherer Komplexität und Kosten für das Gesamtsystem verbunden. Einen anderen Ansatz stellen Solarzellen dar, die aus mehreren übereinandergeschichteten Absorbermaterialien bestehen. Einige solcher sogenannten Tandem-Solarzellen erzeugen Spannungen von über 2 Volt und können damit Elektrolyseure für die H_2 -Produktion antreiben. Ein aktuelles Beispiel ist ein an der Stanford University entwickeltes System zur Wasserspaltung, das aus einer Drei-Schicht-Solarzelle aus III-V-Halbleitern und zwei Elektrolyseuren mit Polymer-Elektrolyt-Membran besteht, die bei 80 Grad Celsius arbeiten.¹⁰⁷ Die Solarzelle erzeugt etwa 3 Volt, wenn sie mit konzentriertem (48-fach) Sonnenlicht bestrahlt wird, das die beiden in Serie geschalteten Elektrolyseure antreibt. In einem 48-stündigen Betrieb erreichte das System eine durchschnittliche Effizienz von 30 Prozent und damit den bislang höchsten Wert für photoelektrochemische Wasserspaltung.

Die größte Herausforderung für PV-getriebene Elektrolyse-Systeme sind die Kosten. Alle Komponenten (einschließlich der Steuerelektronik) müssen einzeln hergestellt und dann miteinander verbunden werden. Bei der Photovoltaik machen sogenannte Systemkosten jenseits der Materialkosten für die eigentliche Solarzelle oft über 25 Prozent der Gesamtkosten eines Moduls aus.¹⁰⁸ Eine weitere Herausforderung besteht darin, die Abwärme der Solarabsorber auf die Elektrolysemodule zu übertragen und damit für die elektrochemischen Reaktionen nutzbar zu machen.

2.3.2 Integrierte Photovoltaik-/Elektrolyse-Systeme

Einige der genannten Nachteile getrennter PV-getriebener Elektrolyse-Systeme könnten gegebenenfalls überwunden werden, indem Lichtsammlung und Elektrolyse in einem einzigen Apparat vereint werden. Beispielsweise würden die Systemkosten (Glas, Rahmen, Verdrahtung) eines solchen integrierten Systems wohl geringer ausfallen. Durch die räumliche Nähe von Lichtabsorption und Elektrolyse könnte die Wärmeentwicklung des photoaktiven Materials zusätzlich genutzt werden, um Reaktionsumsätze zu erhöhen. Außerdem wäre die Stromdichte solcher Systeme dem Photonenstrom ähnlich und damit zwanzig bis hundert Mal geringer als in kommerziellen Elektrolyseuren, die in getrennten Systemen verwendet werden. Damit werden die Anforderungen an den Katalysator geringer, sodass hier statt edelmetallhaltiger Verbindungen schon heute wesentlich günstigere Materialien genutzt werden können.

Der „Proof of Concept“ solcher Systeme wurde bereits erbracht,¹⁰⁹ wobei es sich allerdings meistens um kleinflächige Apparate handelt. So haben etwa Forscher am FZ Jülich kürzlich über ein integriertes Elektrolyse-System mit einer Größe von rund 50 Quadratzentimetern berichtet (siehe Abbildung 2-8), bei dem auf zwei in Serie geschalteten Dünnschicht-Tandem-Solarzellen auf Siliziumbasis kommerziell erhältliche Nickel-Katalysatoren für die H_2 - beziehungsweise O_2 - Bildung aufgebracht wurden.¹¹⁰ Diese kleinflächige Anordnung erreichte eine Effizienz von 3,9 Prozent, konnte vierzig Stunden lang ohne große Aktivitätsverluste betrieben werden und wäre prinzipiell auf wesentlich größere Flächen skalierbar, da sie keine seltenen oder besonders teuren Einzelkomponenten enthält.

¹⁰⁷ Jia et al. 2016.

¹⁰⁸ National Renewable Energy Laboratory 2015.

¹⁰⁹ Ager et al. 2015.

¹¹⁰ Turan et al. 2016.

Selbstverständlich gibt es aber auch hier noch Herausforderungen: Die relativ große aktive Fläche des Apparats macht es schwierig, die gasförmigen Produkte bei hohen Drücken zu erzeugen (was zumindest für den Brennstoff H_2 wünschenswert wäre) und zu sammeln. Außerdem sind zur Trennung der beiden Teilprozesse wie gezeigt Membranen nötig, die ihrerseits weder günstig noch langzeitstabil sind.

2.3.3 Photoelektrokatalyse auf Halbleiteroberflächen

In den vorhergehenden Abschnitten wurden Lichtabsorption und Elektrochemie als getrennte Prozesse diskutiert. Sie können aber auch kombiniert werden, indem die elektrochemische Reaktion direkt auf der Oberfläche des lichtabsorbierenden Halbleiters erfolgt. Die Effizienzen der Prozesse, die an solchen Fest-flüssig-Grenzflächen stattfinden, sind prinzipiell mit denen photovoltaischer Systeme

identisch. Im Unterschied zu PV-Systemen, bei denen die Grenzflächen beim Herstellungsprozess mit zum Teil nicht unerheblichem Aufwand maßgeschneidert werden müssen, entstehen die Halbleiter-Elektrolyt-Kontakte „von selbst“ beim Eintauchen des Halbleiters in die Lösung. Im Jahr 1972 wurde diese Idee erstmals von Fujishima und Honda realisiert, und zwar auf Basis von Titandioxid (TiO_2) als Photoelektrokatalysator-Material. Allerdings konnte so nur ein sehr kleiner Teil der solaren Energie umgewandelt werden, weil Titandioxid nur den UV-Anteil des solaren Spektrums absorbiert. Daher wurde in der Folge nach alternativen, in Wasser stabilen Halbleiterverbindungen mit kleineren Bandlücken gesucht, um so auch sichtbares Licht für die Ladungstrennung nutzen zu können. In den meisten Fällen werden diese Anforderungen über eine Kombination von zwei übereinander angeordneten Halblei-

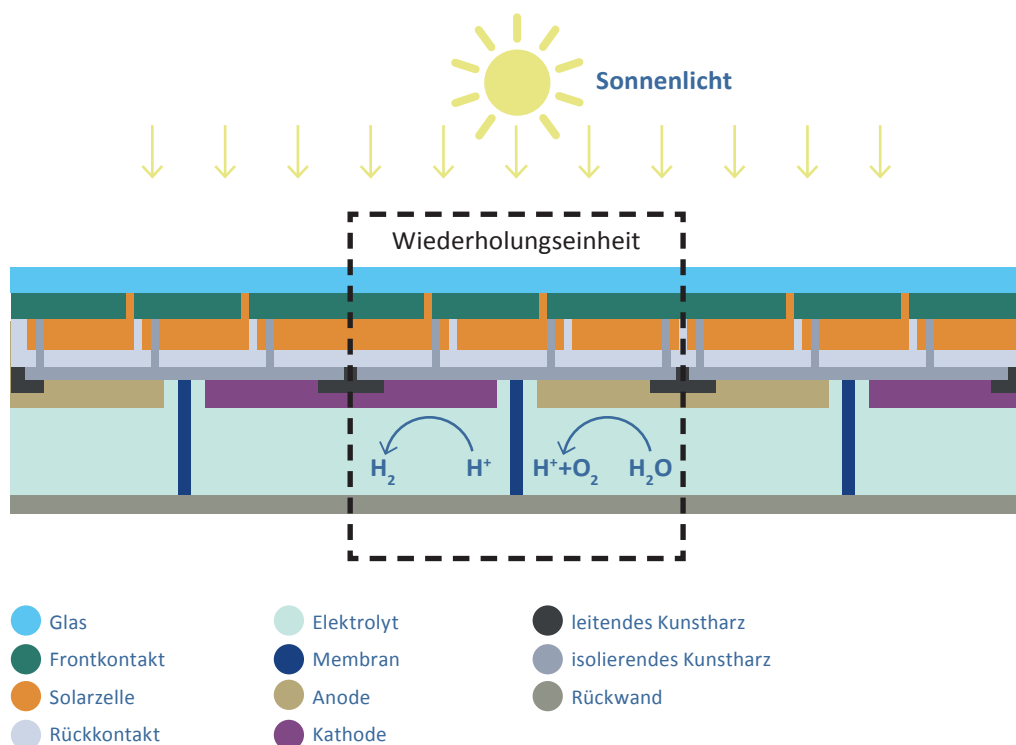


Abbildung 2-8: Integriertes System zur photoelektrochemischen Wasserspaltung (Erläuterungen im Text) (Grafik nach FZ Jülich).¹¹¹

¹¹¹ Nach Turan et al. 2016.

termaterialien in sogenannten Tandem-Zellen erfüllt, um auf diese Weise trotz der kleineren Energie sichtbarer Photonen eine ausreichende Photo-Spannung zu erreichen. Außerdem sollte die Bandstruktur des Materials zum Redoxpotenzial für die Wasseroxidation und -reduktion passen, und die Kinetik der Oberflächenreaktionen sollte schnell sein.

Obwohl einige vielversprechende Materialien für solche Zellen bereits seit vielen Jahren bekannt sind, erfüllt bislang keines davon alle Anforderungen für einen technischen Einsatz.¹¹² So zeichnet sich zum Beispiel Bismutvanadat (BiVO_4) durch einige Vorteile aus: Dieses gelbe Pigment ist recht günstig, bei neutralem pH-Wert stabil in Wasser und zeigt sehr gute Lichtabsorptionseigenschaften. Und tatsächlich konnten mit einer photoelektrochemischen Zelle unter Verwendung von BiVO_4 und Silizium als Halbleitermaterialien Effizienzen für die Nutzung von Solarenergie zur Wasserstoffproduktion von 5 Prozent erreicht werden.¹¹³ Der Hauptnachteil des Materials ist aber (wie bei TiO_2) seine ebenfalls zu große Bandlücke von 2,4 Elektronenvolt, welche den theoretisch nutzbaren Teil der Sonnenenergie auf 9,3 Prozent beschränkt. Ein in dieser Hinsicht besseres (und noch kostengünstigeres) Material wäre das Eisenoxid Hämatit (Fe_2O_3), mit dem sich aufgrund der kleineren Bandlücke von 2,1 Elektronenvolt 15 Prozent der solaren Energie nutzen ließen. Allerdings rekombinieren die lichterzeugten Elektron-Loch-Paare in diesem Material außerordentlich schnell, sodass zweifelhaft ist, ob so hohe Effizienzen mit diesem Material jemals erreicht werden können.¹¹⁴

Derzeit werden in der Forschung zwei Routen verfolgt, um die Limitierungen der bekannten Halbleitermaterialien

en für Photoelektroden zu überwinden. Zum einen wird nach völlig neuen Materialien mit geeigneten Bandlücken und guter chemischer Stabilität gesucht. Dabei ist generell eine fast unbeschränkte Anzahl von Elementkombinationen möglich, und es ist zu erwarten, dass bei einer breit ausgerichteten Materialforschung (zum Beispiel im Rahmen der „materialwissenschaftlichen Genominitiative“¹¹⁵) neue, gut geeignete Materialien identifiziert werden können. Dabei werden traditionelle Suchmethoden („Trial and Error“) heute zunehmend durch rechnergestützte Verfahren und automatisierte Hochdurchsatz-Methoden ergänzt, und auf diesen Wegen konnten kürzlich bereits einige vielversprechende neuartige Absorbermaterialien für weitere Studien ausgemacht werden.¹¹⁶ Alternativ werden verschiedene, bereits bekannte Materialien kombiniert, um den gewünschten Eigenschaften näherzukommen. So konnten ultradünne (< 100 Nanometer), elektrisch leitende Schutzschichten für Halbleiteroberflächen entwickelt werden, die einen direkten Kontakt zwischen Halbleiter und Lösung verhindern und so die Lebensdauer von zum Beispiel Kupferoxid-Photokathoden oder korrosionsanfälligen Photoanoden-Materialien wie Si, InP oder GaAs von Minuten auf Tage erhöhen.¹¹⁷ Ein anderes Beispiel ist die Funktionalisierung von Halbleiteroberflächen mit Elektrokatalysatoren, wodurch sich die geringe Katalyseaktivität einiger Halbleiteroberflächen signifikant verbessern lässt. Solche Katalysatoren werden in Form dünner, anorganischer Schichten als Nanopartikel oder als kovalent gebundene Moleküle auf der Oberfläche abgeschieden.¹¹⁸ In manchen Fällen können außerdem organische oder anorganische Schichten die

¹¹² Sivula/van de Krol 2016.

¹¹³ Abdi et al. 2013.

¹¹⁴ Neben metallhaltigen Materialien können auch Kohlenstoffnitride oder Polymere genutzt werden.

¹¹⁵ <https://www.mgi.gov/content/materials-project>.

¹¹⁶ Yan et al. 2017.

¹¹⁷ Hu et al. 2015

¹¹⁸ Dabei ist eine Erhöhung der Stabilität der Halbleiter unter Reaktionsbedingungen eine weitere wichtige Motivation für die Suche nach neuen Elektrokatalysatoren.

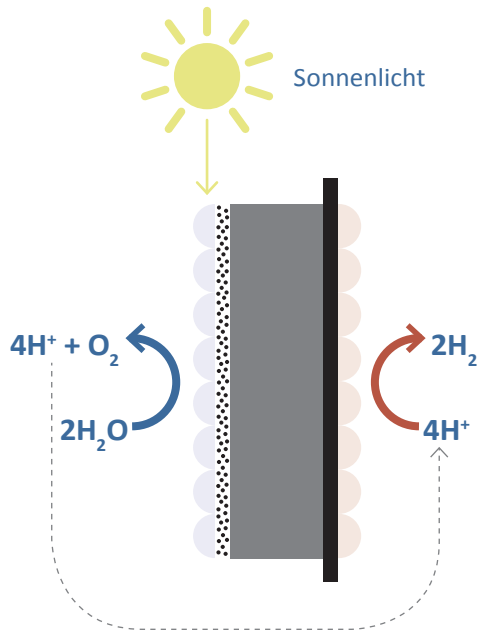
Oberflächenrekombination des Halbleiters unterdrücken und damit die Photo-Spannung sowie den Wirkungsgrad des Systems erheblich verbessern.¹¹⁹

Das Wissen um die Prozesse an den Oberflächen von Halbleitermaterialien, die mit Schutz- oder Katalysatorschichten überzogen wurden, konnte in den letzten Jahren enorm erweitert werden. Dies wird beispielsweise am kürzlich entwickelten Konzept „adaptiver Grenzflächen“ deutlich. Dabei handelt es sich um Kontakte, die sich grundsätzlich sowohl von herkömmlichen Halbleiter-Elektrolyt-Grenzflächen als auch von „verpackten“ photovoltaischen Kontakten darin unterscheiden, dass ihre Eigenschaften vom Redoxzustand der darauf aufgebracht Katalysatorschicht beeinflusst werden.¹²⁰ Für ein detailliertes Verständnis und eine verbesserte Herstellung solcher adaptiver Grenzflächen sind allerdings noch intensive Untersuchungen nötig. Diese werden auch die Entwicklung neuer Untersuchungsmethoden erfordern, wie zum Beispiel Röntgenspektroskopie- oder Elektronenmikroskopie-Messungen während der Photoelektrokatalyse (sogenannte *Operando*- oder *In-situ*-Techniken).

119 Zachäus et al. 2017.

120 Nellist et al. 2016.

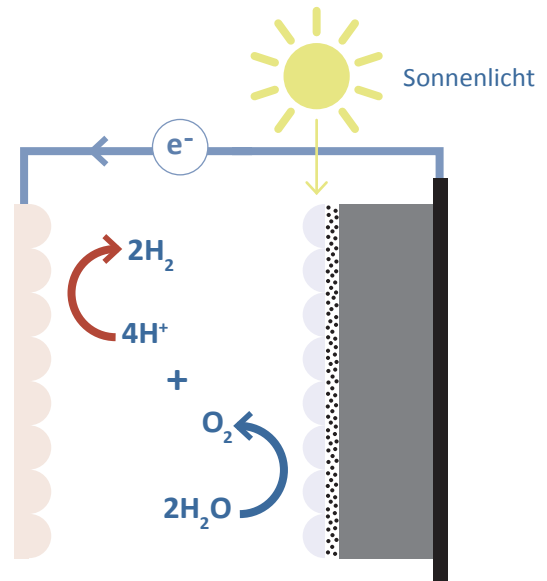
A drahtloses „Künstliches Blatt“ (2,5 % Effizienz)



● Wasser-Oxidations-Katalysator
 ● transparentes, leitendes Oxid

● Photovoltaik-Einheit
 ● Rückkontakt

B verdrahtete Zwei-Elektroden-Zelle (4,7 % Effizienz)



● Protonen-Reduktions-Katalysator

Abbildung 2-9: A Darstellung eines drahtlosen künstlichen Blattes und B einer verdrahteten Zwei-Elektroden-Zelle zur Wasserspaltung. Beide Ansätze verwenden identische Lichtabsorber und Katalysatoren.¹²¹

2.3.4 Künstliche Blätter

Die Systeme der Künstlichen Photosynthese mit dem derzeit höchsten Integrationsgrad sind die sogenannten „künstlichen Blätter“. Sie kombinieren alle lichtabsorbierenden Materialien und katalytischen Zentren in einem einzigen, zum Teil papierdünnen Bauteil ohne externe Drähte. Ein Beispiel dafür wurde 2011 mit erheblichem Medienecho publiziert und ist schematisch in Abbildung 2-9 dargestellt. Auch wenn künstliche Blätter durch ihre konzeptionelle Einfachheit bestehen, haben sie auch klare Nachteile. So müssen die an der Reaktion beteiligten Stoffe zum Teil von einer Seite des Blattes auf die andere gelangen, wodurch die Gesamtreaktion erheblich gehemmt wird. Als Folge erreicht zum Beispiel das Blatt aus Abbildung 2-9 im Vergleich zu seiner ebenfalls gezeigten „verdrahteten“ Variante nur noch eine etwa halb so gute Systemeffizienz.

Eine elegante Lösung für das Problem des Protonentransports sind ionendurchlässige Membranen, in denen Lichtabsorber und katalytische Zentren direkt integriert sind. Prototypen dieses Designs wurden vom amerikanischen JCAP-Konsortium bereits vorgestellt (siehe Abbildung 2-10), die praktische Umsetzung eines solchen Systems auf einer Skala von Quadratkilometern stellt aber eine noch nicht gelöste Herausforderung dar.

2.3.5 Fazit Systemintegration

Die vorangehenden Abschnitte haben gezeigt, dass sich die Konstruktion vollständiger, effizienter und langzeitstabiler Apparate für die Künstliche Photosynthese noch in einem frühen Stadium befindet und in der Regel die enge (derzeit in diesem Feld aber noch seltene) Zusammenarbeit von Naturwissenschaft und Ingenieurwesen erfordert. Trotzdem konnte bereits gezeigt werden, dass ein Zusam-

121 Grafik nach Reece et al. 2011.

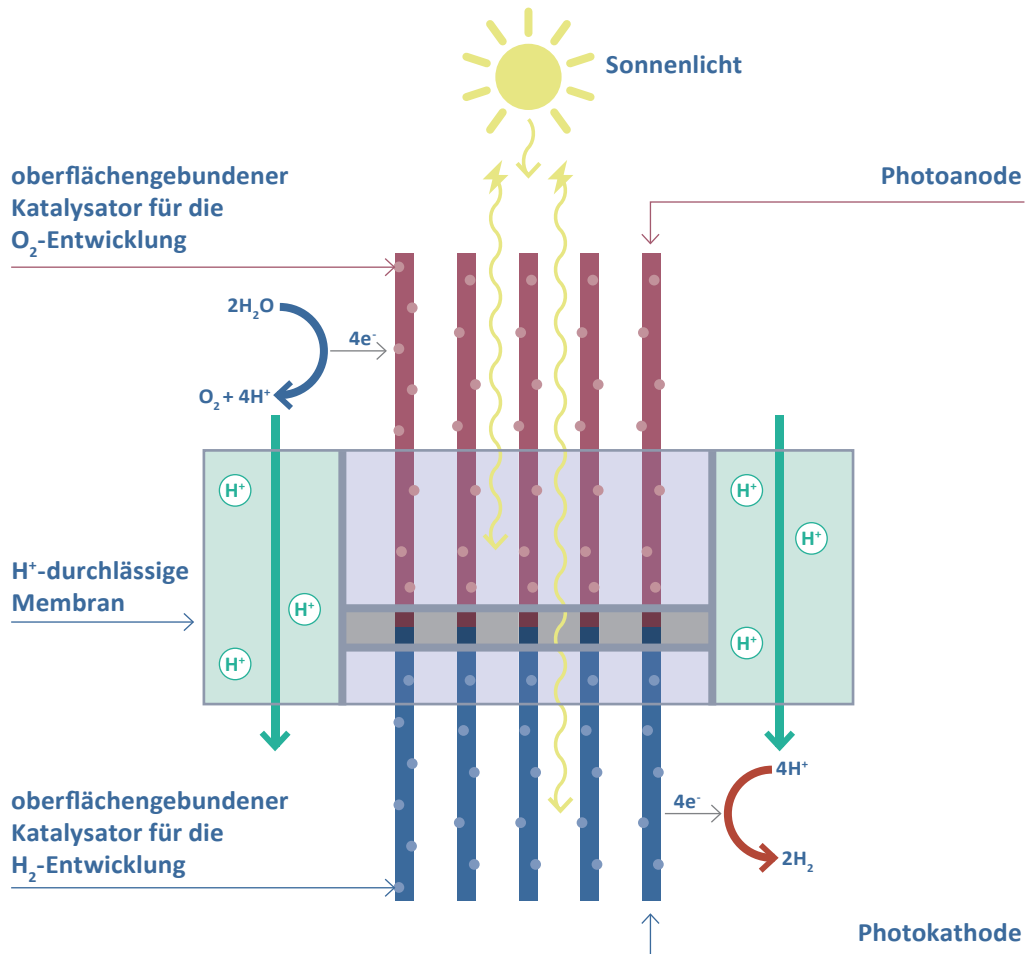


Abbildung 2-10: Konzept eines künstlichen Blattes, in dem lichtsammelnde Nanodrähte in eine protonenleitende Membran eingebettet sind.¹²²

menführen der als „Einzelteile“ oft sehr gut verstandenen Komponenten (siehe Kapitel 2.1 und 2.2) durchaus möglich ist und zu funktionsfähigen Gesamtsystemen führen kann. Gleichzeitig wurde deutlich, dass die Systemintegration dabei mit neuen – zum Teil sehr großen – wissenschaftlichen Herausforderungen verbunden ist. Weiterhin werden solche Apparate derzeit noch in so kleinen Dimensionen und Stückzahlen hergestellt, dass sich bislang nicht abschätzen lässt, ob und in welchem Umfang integrierte Systeme im Bereich der Künstlichen Photosynthese tatsächlich technologische und/oder ökonomische Vorteile gegenüber Ansätzen wie zum Beispiel der Kopplung von räumlich getrennten Photovoltaik- und Elektrolysemodulen haben.

2.4 Alternative Ansätze

Den bis hierhin vorgestellten Ansätzen für die Künstliche Photosynthese ist gemein, dass sie alle von einer durch Lichtabsorption hervorgerufenen Ladungstrennung als Initialprozess ausgehen und vor allem kleine Moleküle wie Wasser oder Kohlendioxid umsetzen. Ausgehend von H₂O und CO₂ werden dann die gewünschten Brenn- und Wertstoffe wie Wasserstoff, Methan, Polymere oder Arzneistoffe gewonnen. Im Folgenden sollen zwei prominente alternative Konzepte für die Künstliche Photosynthese vorgestellt werden. Auch bei ihnen ist jeweils die technische Produktion von Verbindungen unter Verwendung von Sonnenlicht als Energiequelle das Ziel. Allerdings unterscheiden sie sich dabei in mindestens einem Aspekt des Prozesses fundamental von den bisher erläuterten Reaktionsfolgen.

¹²² Nach JCAP, vgl. Marshall 2014, S. 24.

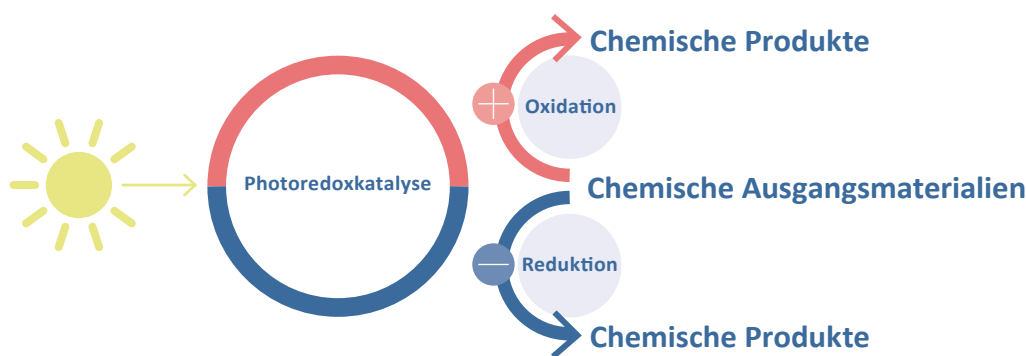


Abbildung 2-11: Direkte Nutzung von Tageslicht für chemische Synthesen durch Photoredoxkatalyse (Grafik: B. König).

2.4.1 Nutzung von sichtbarem Licht für die Synthesechemie

Kunststoffe, Farben, Medikamente oder Pflanzenschutzmittel werden durch chemische Synthesen hergestellt. Für solche Synthesereaktionen wird immer eine erhebliche Menge Energie benötigt. Diese Prozessenergie wird in konventionellen Synthesen durch die Ausgangsmaterialien (oft Substanzen, die aus fossilen Rohstoffen wie Öl oder Kohle gewonnen werden) bereitgestellt oder extern zum Beispiel durch das Aufheizen der Reaktionsgemische zugeführt. Sonnenlicht wäre hier eine attraktive alternative Energiequelle für chemische Synthesen.¹²³

Allerdings absorbieren die meisten Ausgangsstoffe für chemische Synthesen das sichtbare Licht kaum. Daher werden Photokatalysatoren benötigt, die Solarenergie absorbieren und diese dann beispielsweise für Redoxreaktionen zur Verfügung stellen können, bei denen im Gegensatz zu den in den Abschnitten 2.1 bis 2.3 vorgestellten Prozessen auch sehr kompliziert aufgebaute Moleküle (zum Beispiel pharmazeutische Wirkstoffe) umgesetzt werden.

Ein besonderer Vorteil der Photokatalyse liegt dabei in der selektiven Anregung der Katalysatoren. Da gezielt nur

die Katalysatoren mit Licht entsprechender Energie angeregt werden können, lassen sich Nebenreaktionen vermeiden und sehr milde Reaktionsbedingungen realisieren. Die eingekoppelte Solarenergie erlaubt es dann, chemische Reaktionen, die sonst zum Beispiel durch Erhitzen aktiviert werden müssten, bereits bei Raumtemperatur durchzuführen.

Aufbauend auf Arbeiten aus den 1980er und 1990er Jahren hat sich die Photoredoxkatalyse (Abbildung 2-11) in den letzten 15 Jahren zu einem sehr aktiven Forschungsfeld entwickelt. Die bereits verfügbaren Methoden erlauben es, chemo-, regio- und stereoselektive Reaktionen auch komplexer Ausgangsmoleküle durch sichtbares Licht in Gegenwart geeigneter Photokatalysatoren bei Raumtemperatur auszulösen. Erste industrielle Anwendungen wurden für die Herstellung von Medikamenten etabliert.

Trotz der enormen Entwicklung des Forschungsfeldes im letzten Jahrzehnt bleiben aber auch Herausforderungen, die für eine breite und effiziente Nutzung der Technologie gelöst werden müssen. So ist die Stabilität vieler Photokatalysatoren unter „Produktionsbedingungen“ zu gering, und auch ihre Energieeffizienz lässt zu wünschen übrig (~ 1 %). Die photophysikalischen Prozesse der Lichtabsorption und Ladungstrennung sind in der Regel sehr schnell, während angekoppelte chemische Reaktionen mehr Zeit

¹²³ Auch eine künstliche Beleuchtung durch LED könnte hier attraktiv sein, da diese kontrollierbare und konstante Bedingungen ermöglicht (aber zu einer niedrigeren Energieeffizienz führen würde).

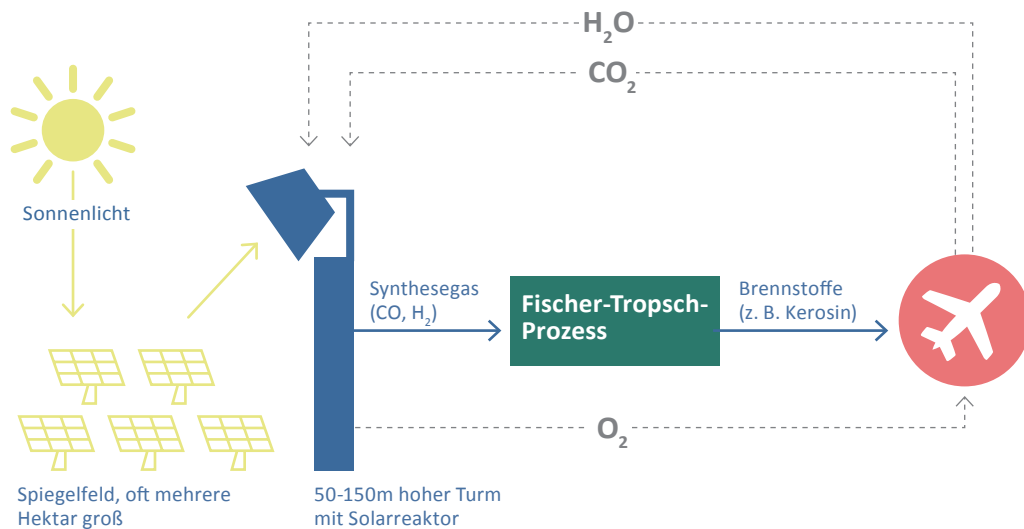


Abbildung 2-12: Solarthermisches Verfahren zur Erzeugung von Brennstoffen für die Luftfahrt (Erläuterungen im Text).¹²⁴

benötigen. Dies führt zu großen Energieverlusten und niedrigen Ausbeuten in der Synthese und macht die Entwicklung neuer Photokatalysatoren nötig. Da die Energie eines sichtbaren Photons im Vergleich zu chemischen Bindungsenergien gering ist, lassen sich bislang nur relativ schwache Bindungen photokatalytisch aktivieren. Neue Konzepte, in denen nach dem Vorbild der biologischen Photosynthese die Energie mehrerer Lichtanregungen aufsummiert und dann für eine einzige chemische Transformation genutzt wird, überwinden diese Grenze und müssen weiterentwickelt werden. Ferner könnte die photokatalytische Wasseroxidation wie oben geschildert Reduktionsäquivalente für chemische Reaktionen bereitstellen. Eine Kopplung von photokatalytischer Wasseroxidation mit chemischen und biotechnologischen Syntheseverfahren könnte chemische Produkte mit großer Wertschöpfung zugänglich machen. Letztendlich sind auch verfahrenstechnische Innovationen erforderlich, um artifizielle Photosynthesen in chemische Produktionsprozesse effizient zu integrieren.

2.4.2 Synthetische Kraftstoffe aus solarthermochemischer Umwandlung

Neben den bisher beschriebenen Konzepten für die Künstliche Photosynthese, die als „Initial-Prozess“ allesamt von einer lichtinduzierten Ladungstrennung ausgehen, können Wertstoffe wie H₂, CH₄ oder Kerosin auch über sogenannte solarthermische Verfahren aus H₂O und CO₂ gewonnen werden. Dazu wird das Sonnenlicht mithilfe von Spiegelfeldern auf einen Reaktor konzentriert, in dem dann bei Temperaturen von 1.000 Grad Celsius und mehr die Produkte gebildet werden. Wie in Abbildung 2-12 gezeigt, kann auf diese Weise zum Beispiel aus H₂O und CO₂ sogenanntes Synthesegas (ein Gemisch aus H₂ und CO) erzeugt und anschließend über den seit Langem etablierten Fischer-Tropsch-Prozess in flüssige Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden, die als Brennstoffe Verwendung finden.

Dieser Prozess wurde zum Beispiel von der Luftfahrtindustrie zur Produktion von „solarem Kerosin“ untersucht, da es für Flugzeuge wohl in absehbarer Zeit keine Alternative zu Flüssigtreibstoffen auf Kohlenstoffbasis geben wird. Das Pilotprojekt ermittelte dabei einen theoretischen Wirkungsgrad von rund 40 Prozent

¹²⁴ Nach DLR Almeria (Spanien), <http://www.psa.es/en/index.php>.

für diesen solarthermischen Prozess,¹²⁵ wobei aber die bisher erreichten Werte deutlich unter diesem Maximalwert bleiben. Bei dieser grundsätzlich sehr attraktiven und auch schon beispielhaft bis in den Kilowatt-Maßstab hinein realisierten Technologie sind allerdings zwei grundsätzliche Faktoren zu beachten: Das Verfahren ist technisch aufwendig und nur in

Großanlagen zu realisieren, weshalb hohe anfängliche Investitionen nötig sind. Und weiterhin: Solarthermische Anlagen benötigen eine hohe Einstrahlung an direktem Sonnenlicht und sind daher vor allem in Regionen mit heißem, trockenem Klima (also zum Beispiel in Nordafrika, aber nicht in Deutschland) zu lokalisieren.

Tabelle 2-2: Konzepte für biologische, künstliche und alternative Photosynthese-Systeme.

	Vorteile	Nachteile
Biologische, modifizierte und hybride Photosynthese (Abschnitt 2.1)	<ul style="list-style-type: none"> • Lebende, photosynthetisierende Zellen als Ausgangspunkt: evolutionär optimiert, über Zellteilung vielfältigbar, oft sehr robust durch „Selbstreparatur“ • Biologisches/biochemisches Verständnis vieler Prozesse heute sehr gut: viele „Werkzeuge“ zur Veränderung des Zellmetabolismus einsetzbar • Enorme Vielfalt möglicher Wertstoffe, zum Beispiel pharmazeutische Wirkstoffe, Polymere oder Lebensmittel 	<ul style="list-style-type: none"> • Energieumwandlungseffizienz der biologischen Photosynthese ist generell klein, lässt sich verbessern, ist aber wohl nicht nutzbar zur großskaligen Produktion von Brennstoffen wie H₂ oder Methanol • Herausforderung: selektive Produktion der gewünschten Produkte und deren Abtrennung aus den Zellen • Kombination von biologischen mit technischen Systemen (hybride Photosynthese) birgt große Möglichkeiten, befindet sich aber noch in einem sehr frühen Entwicklungsstadium
Künstliche Photosynthese (Abschnitte 2.2, 2.3)	<ul style="list-style-type: none"> • Vollständig synthetische Moleküle oder Materialien als Ausgangspunkt; theoretisch fast unbegrenzt viele Variations- und Optimierungsmöglichkeiten • Für alle derzeit als zentral angesehenen Teilreaktionen (Lichtabsorption, Katalyse der Bildung von H₂ und O₂, CO₂-Reduktion) gibt es heute gute „Kandidaten“ für die technische Anwendung • Zusammenführung dieser Komponenten zu funktionierenden Künstlichen Photosynthese-Apparaten (besonders für H₂) bereits erfolgreich in einigen Pilotprojekten demonstriert 	<ul style="list-style-type: none"> • Reaktionsraten, Energieeffizienz und Stabilität vieler Komponenten sind derzeit oft noch um mindestens einen Faktor von rund 5 bis 10 zu gering • Rohstoffe (zum Beispiel Edelmetalle für die Katalyse) und Herstellungsmethoden (zum Beispiel für künstliche Blätter aus vielen Materialschichten) sind für eine Anwendung noch zu teuer • Obwohl besser einsetzbar, sind die Routen für die Gewinnung kohlenstoffhaltiger Produkte (CH₃OH, C₂H₄, CO ...) derzeit noch zu wenig energieeffizient und oft unselektiv; auch ist der Rohstoff CO₂ aus der Luft zurzeit nur schwer zugänglich
Alternative Ansätze (Abschnitt 2.4)	<ul style="list-style-type: none"> • Viele, oft bereits bekannte Möglichkeiten für den Einsatz der Photokatalyse zur Synthese zum Beispiel von Kosmetika oder Nahrungsmitteln • Erfolgreicher Einsatz von Sonnenöfen zur Produktion größerer Mengen Brennstoffe (zum Beispiel Kerosin) über Hochtemperatur-Verfahren 	<ul style="list-style-type: none"> • Vergleichsweise kleines CO₂-Einsparungspotenzial der synthetischen Photochemie • Sonnenöfen werden meist als komplizierte Großanlagen mit hohen Investitionskosten betrieben und lohnen sich daher nur an Orten mit intensiver Sonneneinstrahlung

125 <http://www.solar-jet.aero>.

2.5 Zusammenfassung

Dieses Kapitel hat die sehr unterschiedlichen Ansätze, das große Potenzial, aber auch die zahlreichen Herausforderungen gezeigt, die mit dem Ansatz der Künstlichen Photosynthese verbunden sind. Viele der vorgestellten Systeme existieren derzeit bestenfalls als Labor-Prototypen, nur in Teilen oder sogar nur auf dem Papier. Trotzdem bleibt festzuhalten, dass Forscherinnen und Forscher besonders in den letzten circa 15 Jahren weltweit in allen hier vorgestellten Bereichen beachtliche Fortschritte erzielen konnten, so dass die Möglichkeit der großtechnischen Produktion von Brenn- und Wertstoffen mithilfe von Sonnenlicht als einziger Energiequelle heute sehr viel wahrscheinlicher erscheint als noch zu Beginn des 21. Jahrhunderts. Wie das folgende Kapitel 3 zeigen wird, spielen auf dem Weg zur tatsächlichen großtechnischen Umsetzung neben der rein technischen Machbarkeit sicher auch gesellschaftliche, politische und ethische Aspekte eine Rolle: Sie berühren Fragen der Akzeptanz und Risikoabschätzung sowie ökonomische Konsequenzen. Beim jetzigen Stand der Forschung lassen sich darüber nur begrenzte Aussagen treffen. Zur Erleichterung der Diskussion fasst Tabelle 2-2 die verschiedenen Konzepte zusammen und skizziert ihre Vor- und Nachteile.

3. Stand der Forschung und gesellschaftlicher Kontext

3.1 Forschungsaktivitäten und Förderprogramme

Im Folgenden wird entlang der Gliederung in Kapitel 2 eine Auswahl an Forschungsgruppen und Förderprogrammen in Deutschland, Europa und weltweit vorgestellt. Diese Aufzählung soll einen beispielhaften Einblick in die aktuellen Aktivitäten ermöglichen.

3.1.1 Deutschland

Die biotechnologische Nutzung der natürlichen und genetisch modifizierten Photosynthese war bereits in den 1990er Jahren Gegenstand eines umfangreichen, vom BMBF geförderten Verbundprojektes mit dem Titel „Grundlagen für einen biotechnologischen und biomimetischen Ansatz der Wasserstoffproduktion“. Neuere Aktivitäten zur Erforschung und Entwicklung der Künstlichen Photosynthese finden in Deutschland im Rahmen zahlreicher Einzelprojekte und auch kleinerer Forschungsgruppen statt, die gegenwärtig über unterschiedliche Förderprogramme unterstützt werden. Zum Beispiel werden Teilprozesse der Künstlichen Photosynthese (im Sinne des Abschnitts 2.2 dieser Stellungnahme) im DFG-Schwerpunktprogramm SPP 1613 „Regenerativ erzeugte Brennstoffe durch lichtgetriebene Wasserspaltung“¹²⁶ an der TU Darmstadt bearbeitet. Hier stehen Aspekte der Erforschung von Elementarprozessen der katalytischen Wasserspaltung durch Licht- oder Dunkelreaktionen bis zur wissenschaftsbasierten Einschätzung und Aufstellung von anwendungsorientierten Engineering-Strategien im Vorder-

grund. Das Schwerpunktprogramm befindet sich in der zweiten Förderphase (2015 bis 2018).

Das im Jahr 2012 in Mülheim an der Ruhr neu gegründete Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion fokussiert sich ebenfalls auf Teilprozesse der Künstlichen Photosynthese. Es erforscht die grundlegenden chemischen Prozesse der Energieumwandlung, um somit zur Entwicklung neuer und leistungsfähiger Katalysatoren beizutragen.¹²⁷ Die Speicherung von Energie in chemischen Verbindungen ist das Hauptthema, wobei die katalytische Spaltung von Wasser eine zentrale Stellung einnimmt.

Am Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie in Berlin (HZB) werden im Rahmen der Forschungsbereiche „Erneuerbare Energie“ und „Energimaterialien“ Aspekte der Künstlichen Photosynthese,¹²⁸ insbesondere komplexe Materialsysteme (siehe Abschnitt 2.3) für die Dünnschichtphotovoltaik zur Erzeugung solarer Brennstoffe, bearbeitet. Das neu gegründete Helmholtz-Institut Erlangen-Nürnberg für Erneuerbare Energien (HI-ERN)¹²⁹ beschäftigt sich mit Teilaspekten der chemischen Speicherung regenerativer Energie.

Die Entwicklung von Pilot- und Demonstrationsprojekten steht im Vordergrund des vom BMBF geförderten Kopernikus-Projektes „Power-to-X“ mit Technologien, die Strom aus erneuerba-

¹²⁶ <http://www.solarh2.tu-darmstadt.de/solarh2/index.de.jsp>.

¹²⁷ <https://cec.mpg.de/home/>.

¹²⁸ <http://www.helmholtz-berlin.de/>.

¹²⁹ <http://www.hi-ern.de/hi-ern/en/home.html>.

ren Quellen in stoffliche Energiespeicher, Energieträger und energieintensive Chemieprodukte umwandeln.¹³⁰ Produkte sind beispielsweise gasförmige Substanzen wie Wasserstoff oder Methan, flüssige Substanzen wie Kraftstoffe für die Mobilität oder Basischemikalien für die chemische Industrie. Zentrale Forschungsthemen des Projektes bilden mittel- und großskalige Elektrolyse-Systeme zur Herstellung von Wasserstoff aus überschüssigem Wind- und Solarstrom sowie Analysen zur Erprobung verschiedener Prozessrouten zu Power-to-X. Insgesamt sind in der 2016 gestarteten und auf zehn Jahre angelegten Initiative 18 Forschungseinrichtungen, 27 Industrieunternehmen sowie drei zivilgesellschaftliche Organisationen (wie zum Beispiel BUND) beteiligt.

Die BMBF-Fördermaßnahme „CO₂-Plus“ (Laufzeit 2016 bis 2019) zielt darauf ab, Verfahren zur Herstellung von Basischemikalien aus CO₂ zu entwickeln.¹³¹ Mit den Schwerpunktthemen „CO₂-Abtrennung“, „CO₂ als Baustein für chemische Grundstoffe“ sowie „Elektro- und photokatalytische Aktivierung von CO₂“ beschäftigen sich 13 Verbundprojekte mit Teilnehmenden aus Universitäten, Forschungseinrichtungen und Industrie.

Acht Industrieunternehmen entwickeln gemeinsam mit der Max-Planck- und der Fraunhofer-Gesellschaft sowie Universitäten eine weltweit einsetzbare Lösung, um die Abgase der Hochöfen in Vorprodukte für Kraftstoffe, Kunststoffe oder Dünger umzuwandeln. Der dafür benötigte Wasserstoff wird mit Überschussstrom aus erneuerbaren Energien produziert. Mit dem „Carbon2Chem“-Ansatz¹³² sollen 20 Millionen Tonnen des jährlichen deutschen CO₂-Ausstoßes der Stahlbranche künftig wirtschaftlich nutzbar gemacht werden.

Dies entspricht 10 Prozent der jährlichen CO₂-Emissionen der deutschen Industrieprozesse und des verarbeitenden Gewerbes.

3.1.2 Europa

Ein aktueller Bericht der Europäischen Kommission zur Künstlichen Photosynthese führt auf, dass von 150 Forschungsgruppen weltweit 60 Prozent in Europa aktiv sind, „with the largest numbers of research groups located in Germany, the Netherlands, Sweden and the UK“.¹³³

Das niederländische Projekt „Biosolar Cells“ war auf fünf Jahre angelegt, schloss zehn Forschungseinrichtungen und 45 Unternehmen ein und zielte darauf, die Nutzung der Solarenergie durch Pflanzen, Algen und Bakterien (siehe Abschnitt 2.1) zu optimieren.¹³⁴ Dadurch sollte eine nachhaltigere Produktion von Nahrungsmitteln, Energie und Rohstoffen möglich werden. Das Projekt behandelte auch eine gesellschaftliche Auseinandersetzung mit dem Thema.

Das schwedische Konsortium für Künstliche Photosynthese wurde bereits 1993 gegründet und vereint akademische Partner, die interdisziplinär (mit Schwerpunkt auf Molekularbiologie und Katalysatorforschung) neue Ansätze für die Gewinnung solarer Brennstoffe (vor allem auf dem Weg der Wasserspaltung, siehe Abschnitt 2.2) suchen.¹³⁵

In Großbritannien hat ein vom Engineering and Physical Sciences Research Council gefördertes Konsortium aus akademischen Forschungseinrichtungen (SolarCAP – Consortium for Artificial Photosynthesis) neue Wege der Nutzung von Solarenergie zur Produktion von Brennstoffen und Wertstoffen erforscht.¹³⁶ Katalytisch beschichtete Halbleiter-Nanopartikel, die

130 <http://www.kopernikus-projekte.de/projekte/power-to-x>.

131 <http://www.chemieundco2.de/de/>.

132 <https://www.bmbf.de/de/mit-abgas-das-klima-retten-3044.html>.

133 Generaldirektion Forschung und Innovation (Europäische Kommission) 2016.

134 <http://www.biosolarcells.nl/en/home.html>.

135 <http://solarfuel.se/>.

136 <http://www.solarcap.org.uk/>.

Licht sammeln und mit Katalysatoren etwa zur CO₂-Reduktion verbunden sind, standen hier im Zentrum der Forschung. Das „UK Solar Fuels Network“ koordiniert nun die Aktivitäten in Großbritannien.¹³⁷ Die meisten Initiativen und Konsortien in Europa sind demnach national ausgerichtet. Als pan-europäisches Projekt ist das Joint Programme „Advanced Materials and Processes for Energy Application“ (AMPEA)¹³⁸ der European Energy Research Alliance zu nennen, das sich auf neue Materialien, deren Modellierung und Charakterisierung fokussiert.

Die Europäische Kommission schreibt von 2017 bis 2021 einen mit 5 Millionen Euro dotierten Preis „Fuel from the Sun: Artificial Photosynthesis“ aus, mit dem die Entwicklung gebrauchsfähiger, innovativer Systeme zur Herstellung von Brennstoffen aus Sonnenlicht ange-regt werden soll.¹³⁹

3.1.3 Weltweit

Außerhalb Europas finden sich große Forschungsnetzwerke, insbesondere in den USA, in Japan und in Südkorea. Etwas ausführlicher wird hier das US-amerikanische Joint Center for Artificial Photosynthesis (JCAP) vorgestellt, das gut vernetzt ist mit deutschen beziehungsweise europäischen Forschungsgruppen (siehe Kasten).

Das an der Northwestern University (Evanston, Illinois, USA) angesiedelte SOFI (Solar Fuels Institute) ist ein globales Netzwerk von Forschungsinstituten und Industriepartnern mit dem Ziel, „to support the development of an efficient and cost-effective system that uses sunlight to produce a liquid fuel“.¹⁴⁰ Die japanischen Ministerien für Wirtschaft und für Wissenschaft etablierten 2012 die „Japan

Technological Research Association of Artificial Photosynthetic Chemical Process“ (ARPChem), ein Konsortium aus Universitäten und Unternehmen, das Katalyse- und Materialforschung betreibt und dabei unter anderem die photoelektrokatalytische Umwandlung von Wasser und Sonnenlicht in Wasserstoff erforscht.¹⁴¹ Das Budget für den Zeitraum 2012 bis 2021 liegt bei 122 Millionen Euro.¹⁴²

Das koreanische Zentrum für Künstliche Photosynthese KCAP stellt ein Zehn-Jahres-Programm (gestartet 2009, Gesamtbudget 40 Millionen Euro¹⁴³) dar. Gefördert durch National Research Foundation of Korea betreibt es insbesondere Materialentwicklung zur Photoelektrokatalyse und die Entwicklung von Systemen zur Künstlichen Photosynthese – also sowohl Grundlagenforschung als auch Technikentwicklung mit dem Ziel der Kommerzialisierung.¹⁴⁴

Angeregt wird die Forschung durch die Auslobung von Preisen. Der mit 20 Millionen US-Dollar dotierte NRG COSIA Carbon XPRIZE honoriert die Entwicklung von Technologien, die CO₂ in Wertstoffe umwandeln.¹⁴⁵ Ziel ist die weltweite Reduzierung von CO₂-Emissionen.

Im Jahr 2011 wurde in Israel der „Eric und Sheila Samson-Prime Minister’s Prize for Innovation in Alternative Fuels for Transportation“ mit einem Preisgeld von 1 Million US-Dollar etabliert.¹⁴⁶ Ausgezeichnet werden jährlich ein oder zwei

137 <http://solarfuelsnetwork.com/>.

138 <https://www.eera-set.eu/eera-joint-programmes-jps/advanced-materials-and-processes-for-energy-application-ampea/>.

139 https://ec.europa.eu/research/eic/index.cfm?pg=prizes_sunfuel.

140 <https://www.solar-fuels.org/about-sofi/our-mission/>.

141 <https://www.natureindex.com/institution-outputs/japan/japan-technological-research-association-of-artificialphotosynthetic-chemical-process-arpchem/54893416140ba083378b4567>.

142 zit. n. Generaldirektion Forschung und Innovation (Europäische Kommission) 2016, S. 63.

143 http://www.sogang.ac.kr/newsletter/news2011_eng_1/news12.html, zit. n. European Commission (ed.): Artificial Photosynthesis: Potential and Reality, 2016, S. 63.

144 <http://www.k-cap.or.kr/eng/info/index.html?sidx=1>.

145 <http://carbon.xprize.org/>.

146 <http://mfa.gov.il/MFA/InnovativeIsrael/GreenIsrael/Pages/2015-prize-for-innovation-in-alternative-fuels-for-transportation.aspx>.

Beispiel für Koordination und Sichtbarkeit: Joint Center for Artificial Photosynthesis

Das Joint Center for Artificial Photosynthesis wurde 2010 vom US Department of Energy als „Innovation Hub“ gegründet. Angesiedelt am Caltech und mit dem Lawrence Berkeley National Laboratory als weiterem Hauptstandort arbeiten hier rund 150 Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler sowie Ingenieurinnen und Ingenieure zusammen.

Das Mission Statement der Förderphase I (2010 bis 2015, Volumen 122 Millionen US-Dollar) lautete: „To demonstrate a scalable, manufacturable solar-fuels generator using Earth-abundant elements, that, with no wires, robustly produces fuel from the sun ten times more efficiently than (current) crops.“¹⁴⁷ Hier stand die Wasserspaltung im Fokus.¹⁴⁸ Als wesentliche Fortschritte wurden nach Ablauf dieser Förderphase genannt:¹⁴⁹

- Entwicklung einer Hochdurchsatzanlage zur Präparation und Untersuchung von Lichtabsorboren und Elektrokatalysatoren,
- Entwicklung neuer Mechanismen und Materialien für die elektrokatalytische Wasserspaltung sowie
- Entwicklung voll integrierter Testanlagen für neue Komponenten eines „Solar Fuels Generator“.

Das JCAP gilt international als gutes Beispiel für Koordination und Sichtbarkeit. Allerdings wurde nach einer ersten Förderphase auch deutlich, dass die ökonomische Konkurrenzfähigkeit der Produkte der Künstlichen Photosynthese zunächst zu positiv eingeschätzt wurde und zukünftig noch stärker die technische Umsetzung fokussiert werden muss.

Im Jahr 2015 wurde die Förderung des JCAP verlängert (Förderphase II, 75 Millionen US-Dollar). Das Mission Statement lautet nun: „to create the scientific foundation for a scalable technology that converts carbon dioxide, water, and sunlight into renewable transportation fuels.“¹⁵⁰ Im Fokus steht jetzt also die CO₂-Reduktion (effective and selective) in Kraftstoffen mit hoher Energiedichte.¹⁵¹ Als Hauptrichtungen für Forschung und Entwicklung werden genannt: Elektrokatalyse, Photokatalyse und Lichtsammlung, Materialintegration sowie Modellierung.¹⁵²

Es wurde ein Programm für Industriepartner eingerichtet, bei dem unter anderem Panasonic, Toyota, Honda, Sempra Energy South California Gas Company und BASF beteiligt sind. Auf einem „Industry Day“ wird das JCAP (potenziellen) Industriepartnern vorgestellt.

147 <http://science.energy.gov/bes/research/doe-energy-innovation-hubs/>.

148 Ager et al. 2015.

149 http://science.energy.gov/~media/bes/pdf/hubs/JCAP_Renewal_Overview.pdf.

150 <http://solarfuelshub.org/jcap-mission/>.

151 White et al. 2015.

152 <http://solarfuelshub.org/thrusts>.

Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler, die Innovationen oder technologische Durchbrüche auf dem hier diskutierten Gebiet geschafft haben.

Auch ein globales Projekt zur Künstlichen Photosynthese wurde vorgeschlagen,¹⁵³ bisher aber ohne konkrete Schritte zur Realisierung.

3.2 Herausforderungen aus Sicht von Experten aus der Industrie

An den in dieser Stellungnahme skizzierten Aktivitäten in Forschungsgruppen und Konsortien sind teilweise auch Industriepartner beteiligt. Der Kommerzialisierungsgrad der beschriebenen Ansätze ist generell zwar noch gering; im Hinblick auf Teilprozesse der Künstlichen Photosynthese zeichnen sich jedoch bereits konkrete Anwendungsmöglichkeiten ab. Hierzu wurden für diese Stellungnahme Experten aus den Bereichen Energie, Chemie und Anlagenbau befragt (siehe „Beteiligte Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler“ am Ende der Stellungnahme). Ihre Einschätzungen zu den genannten Stichworten werden im Folgenden zusammengefasst. Diese können kein komplettes Meinungsbild wiedergeben, verweisen aber auf wesentliche Herausforderungen.

Begrifflichkeit der Künstlichen Photosynthese

Der Begriff „Künstliche Photosynthese“ wird von den befragten Experten breit ausgelegt (siehe auch Abschnitt 1.4) und nicht auf bestimmte Prozesse (chemisch, biologisch, physikalisch) und Produkte (Treibstoffe, Zucker ...) beschränkt. Künstliche Photosynthese wird von ihnen – ebenso wie in dieser Stellungnahme – als Umwandlung von CO_2 , H_2O und Solarenergie in energetisch höherwertige Moleküle beziehungsweise Stoffe verstanden. Die Industrievertreter gehen davon aus, dass in

zehn bis zwanzig Jahren die direkte Umwandlung von CO_2 mithilfe von Sonnenlicht in Kraftstoffe, chemische Grundstoffe und Elektrizität möglich sein wird.

Von den Befragten wurde angemerkt, dass der Begriff der Künstlichen Photosynthese in Wissenschaft, Wirtschaft, Politik und Öffentlichkeit nicht einheitlich und eindeutig definiert sei. Ein klares Verständnis wäre nach einhelliger Meinung der Befragten jedoch wichtig für die weitere Diskussion sowie eine koordinierte Forschung und Entwicklung in diesem Bereich.

Die Experten aus der Industrie heben die Rolle hervor, die die Künstliche Photosynthese dabei spielt, C-Kreisläufe zu schließen, etwa im Rahmen einer Strategie zur Speicherung und Nutzung von CO_2 .¹⁵⁴

Spezifische Stärken und Schwächen Deutschlands in den Bereichen Forschung und Entwicklung

Die Katalysatorforschung (einschließlich der industriellen Umsetzung) hat eine große Tradition in Deutschland und besitzt mit vielen und wichtigen Akteuren ein großes Potenzial für nachhaltige chemische Prozesse. Programme wie Horizon 2020 und einige Fördermaßnahmen des BMBF bieten hier ein gutes Umfeld für die Grundlagenforschung. Auch Rahmentechnologien der Künstlichen Photosynthese wie etwa CO_2 -Speichertechnologien und der Anlagenbau sind nach einhelliger Meinung der Befragten weit entwickelt.

Schwächen sehen sie in der fehlenden Koordination von Projekten zur Künstlichen Photosynthese in Deutschland („Flickenteppich“) und generell in der Umsetzung von Forschungsergebnissen in die industrielle Praxis. Insbesondere die Systemintegration wird kritisch

¹⁵³ Faunce et al. 2013.

¹⁵⁴ Extavour/Bunje 2016.

bewertet: Kleine und mittlere Unternehmen, Start-ups und Ingenieurbüros seien in öffentlichen Ausschreibungen (auch Kopernikus-Projekte) gegenüber Großunternehmen eher unterrepräsentiert.

Hemmnisse für eine konkrete Anwendung und kommerzielle Verwendung von Ansätzen der Künstlichen Photosynthese

Als Hürden für eine erfolgreiche Umsetzung werden Defizite in der Skalierbarkeit der Ansätze genannt, konkret bezüglich der Elektrochemie (Elektrolyseure) und Bioreaktoren. Solche Hürden seien insbesondere dann problematisch, wenn großtechnische Dimensionen angestrebt werden. Auch der Flächenbedarf zum „Lichtsammeln“ sei insbesondere für zentrale Lösungen eine Herausforderung. Als wesentlich für großtechnische Anlagen gilt unter den Befragten die Frage, wo der Wasserstoff herkommt. Bereits heute existiert viel relevante Technologie (zum Beispiel Algenbiotechnologie); deren großtechnische Wirtschaftlichkeit ist aber noch nicht gegeben.

Um die Komponenten „Photo“ und „Synthese“ der Künstlichen Photosynthese zu vereinen, bedarf es nach Ansicht der Industrievertreter effizienter Kooperationen. Darüber hinaus sei die Suche nach Synergien (Anknüpfungsstellen) mit existierenden Technologien wichtig, auch mit Blick auf kurzfristige Wertschöpfung als Anreiz, sich in diesem Bereich zu engagieren. Reine Photovoltaik- und Elektrolyse-Systeme konkurrierten zwar miteinander, es sei jedoch möglich, einen Mehrwert durch Integration und Weiterentwicklung im Sinne der Künstlichen Photosynthese aufzudecken und weiter zu verfolgen.

Für die Experten stellt sich die Frage, über welche Nischen (Märkte, Technologien) die „Tür“ zur Künstlichen Photosynthese geöffnet werden kann – etwa über die dezentrale Produktion hochwertiger Stoffe. Zu berücksichtigen sei dabei

auch, dass das Wachstum der hier diskutierten Technologien jenseits Europas stattfindet und neue Märkte daher ebenfalls jenseits Europas liegen werden.

Innovationspotenziale und technische Herausforderungen in zeitlicher Perspektive

So spekulativ die längerfristige Betrachtung ökonomischer Aspekte und die Kostenabschätzungen auch sein mögen – die Interviewpartner lassen sich auf eine Betrachtung in der zeitlichen Staffelung 2020 – 2035 – 2050 ein: Bis 2020 erwarten die Befragten, dass Pilotanlagen für erste Beispiele der stofflichen Verwertung in Betrieb sind. Elektrochemische Umwandlungen mit Bezug zur Künstlichen Photosynthese werden ihrer Erwartung nach dann in industriellen Anlagen „wertvolle“ Produkte über Zwischenprodukte wie Ethylen erzeugen können. Sie schätzen jedoch, dass die katalytische Effizienz und Systemintegration der elektrochemischen Umwandlungen bis dahin noch nicht ausgereift sein werden.

Bis 2035, so die Prognose der Industrievertreter, werden neue Materialien und Katalysatoren in wirtschaftlich genutzte Systeme überführt sein. Sie erwarten, dass international und in größerem Maßstab erste Nischen der Spezialchemie besetzt sein werden und elektrochemische Umwandlungen in der chemischen Industrie an Bedeutung gewinnen – mit ersten Anlagen für Kraftstoffe und Bulkchemikalien.

3.3 Gesellschaftliche Aspekte – Ethik und Kommunikation

Technische Innovationen haben gesellschaftliche Konsequenzen. Dazu gehören beispielsweise ökonomische Auswirkungen auf Wirtschaft, Staat, Verbraucherinnen und Verbraucher, Verschiebungen in der geografischen und sozialen Verteilung von Chancen und Risiken sowie Veränderungen in der Lebenswelt der Bürgerinnen

und Bürger. Das gilt auch für die Ablösung einer auf fossilen Brenn- und Rohstoffen basierenden Energieversorgung und chemischen Industrie durch Künstliche Photosynthese. Zwar entstehen durch Künstliche Photosynthese neue Arbeitsbereiche, im Gegensatz zum klassischen Kohlebergbau erfordern diese aber in hohem Maße den dezentralen Einsatz von entsprechend qualifizierten Arbeitskräften für Installation und Betrieb der Anlagen – ähnlich wie die neuen Arbeitsfelder der Wind- und Solarenergienutzung. Es ist offen, ob Geräte und Anlagen der Künstlichen Photosynthese zu einem wichtigen deutschen Exportprodukt werden oder aber diese Technologie insbesondere Chancen für außereuropäische Produktionsstandorte bietet. Sollte der derzeitige Bedarf an fossilen Brennstoffen vollständig durch den Betrieb von Anlagen der Künstlichen Photosynthese innerhalb Deutschlands ersetzt werden, so wäre der Flächenbedarf beträchtlich (rund 10 Prozent der Landesfläche). Nicht nur vereinzelt, sondern vielerorts wäre das Landschaftsbild verändert beziehungsweise beeinträchtigt, und auch Aspekte des Natur- beziehungsweise Tierschutzes müssten abgewogen werden, analog zur entsprechenden Problematik bei großflächigen Photovoltaikanlagen. Hingegen könnten bei Betrieb der entsprechenden Anlagen in den sonnenreichen Mittelmeerstaaten der Europäischen Union diese ökonomisch profitieren – die Unterstützung durch Infrastruktur, Ausbildungsniveau der lokalen Arbeitskräfte und die gewählten organisatorisch-ökonomischen Strukturen vorausgesetzt. Szenarien des dezentralen Einsatzes der Künstlichen Photosynthese können durch Integration in existierende oder neue Gebäudekomplexe realisiert werden, verbunden mit einer entsprechenden bautechnischen, sicherheitstechnischen und architektonischen Umorientierung.

Die hier angedeuteten Auswirkungen führen zu gesellschaftlichen Anpassungsprozessen. Forschungs- und

Innovationspolitik sowie sozialverträgliche Gestaltung der Technik und der Anpassungsprozesse sind gesellschaftliche Aufgaben, bei denen Politik, Wirtschaft, Wissenschaft, Zivilgesellschaft und Öffentlichkeit mitwirken müssen.

3.3.1 Ethik zwischen Technikfolgenabschätzung und Technikzukünften

Zur Debatte stehen neben politischen und ökonomischen Richtungsentscheidungen auch ethische Fragestellungen, etwa nach bestimmten Verpflichtungen, etwas zu tun oder zu unterlassen. Ein Teil dieser Fragen zielt auf Antwortmöglichkeiten, für die es keine eindeutig normative Begründung gibt, bei denen vielmehr Streit vorprogrammiert ist. Dabei geht es darum, wie Einzelne oder Gruppen jetzt und in Zukunft leben möchten. Das Ringen um solche Positionen ist primär zivilgesellschaftlich zu gestalten und am Ende politisch auszuhandeln. Der erste Teil der ethischen Reflexionen und Diskurse thematisiert das jeweilige Verständnis von Gerechtigkeit, Pflicht, Notwendigem und zu Verallgemeinerndem in einer jeweiligen Situation, der zweite Teil Vorstellungen guten Lebens, persönliche oder kommunale Ziele und Lebensorientierungen. Erkennbar fungiert Ethik weder einfach als Akzeptanzbeschaffung noch als radikale Protestverstärkung. Beides geschieht durch Moralisierung von sittlich-politischen Konflikten. Ethik versucht anhand der skizzierten Kriterien und Fragestellungen in nahezu allen Konfliktsituationen, drohenden Moralisationen gegenüber zunächst einmal Distanz aufzubauen und erst nach dieser differenzierenden Reflexion – wo nötig – eine normative Orientierung anzubieten.

Die Umweltethik, innerhalb derer die Künstliche Photosynthese zu verorten ist, reflektiert Grundsätze, Ziele, Folgen und Verantwortlichkeiten menschlichen Umgangs mit der nicht-menschlichen Natur und Fragen des Umgangs mit Ressourcen. Chancen und Risiken der je-

Künstliche Photosynthese, globale Klimaveränderungen und die Kosten der Verminderung von CO₂-Emissionen

Ethische Fragen können herangezogen werden, um die Erforschung und Entwicklung von Künstlicher Photosynthese im Zusammenhang mit den drängenden Fragen globaler Klimaveränderungen zu bewerten. Die Künstliche Photosynthese kann durch nachhaltige Erzeugung von nicht-fossilen Brenn- und Wertstoffen dazu beitragen, die CO₂-Emissionen zu minimieren, die im Zusammenspiel mit anderen Faktoren zu globalen Klimaveränderungen führen. Unter dem Aspekt der Nachhaltigkeit erscheint es evident, dass einem solchen Ansinnen politische Bedeutung zukommt, die sich ethisch rechtfertigen lässt.

Dabei ist allerdings zu bedenken: Technologische Neuentwicklungen zur rechtzeitigen und letztendlich vollständigen Vermeidung der CO₂-Emissionen bedeuten zusätzliche Belastungen (Kosten). Dies gilt insbesondere für die in diesem Zusammenhang unverzichtbare Speicherung erneuerbarer Energien, einschließlich der Option(en) der Künstlichen Photosynthese. Die Entwicklung einer „Wunder-Technologie“ zur Erzeugung nicht-fossiler Brennstoffe, die allein über geringe Herstellungs- und Vertriebskosten die fossilen Energieträger vom Markt verdrängen könnte, ist nicht zu erwarten. Die rechtzeitige Verringerung der CO₂-Emissionen wird daher auch in Zukunft mit hohen (finanziellen) Belastungen verbunden sein. Dass aus einer langfristigen globalen Perspektive die Abschwächung (Mitigation) der Klimagasemissionen auch makro-ökonomisch eine kostengünstige Lösung darstellt, löst das Problem nicht. Mitigationsmaßnahmen werden jeweils auf lokaler oder nationaler Ebene finanziert und realisiert, ohne dass entsprechende Renditen auf derselben Ebene zu erwarten wären. Hieraus resultiert ein zentrales Problem der Umwelt- beziehungsweise Klimaethik und -gerechtigkeit: die Verteilung der Lasten einer rechtzeitigen und hinreichenden (lokalen) Reduktion der Klimagasemissionen zur Minimierung globaler Klimaveränderungen im komplexen Spannungsfeld von Gerechtigkeit (zwischen Regionen/Nationen, Bevölkerungsgruppen und Generationen) und pragmatisch-zielführender Umsetzung (technologisch, politisch und ökonomisch).

Die Finanzierung und Umsetzung entsprechender Maßnahmen im nationalen Rahmen und darüber hinaus werden ohne Berücksichtigung des „moralischen Imperativs“ der globalen Klimaproblematik kaum hinreichend begründbar sein. Hierbei kommt Deutschland derzeit auch global eine besonders wichtige Rolle beziehungsweise besonders hohe Verantwortung zu. Denn der Ausbau der Wind- und Solarenergie in Deutschland war eine international stark beachtete Entwicklung und gilt als Beispiel dafür, dass eine prosperierende ökonomische Entwicklung nicht im Widerspruch zu einer verantwortungsvollen Energiepolitik steht. Wäre die aktuell wirtschaftlich und technologisch besonders starke Bundesrepublik Deutschland nicht in der Lage, weitere Schritte zur Vermeidung jeglicher Netto-CO₂-Emissionen in der zweiten Hälfte dieses Jahrhunderts rechtzeitig in die Wege zu leiten, könnte dies äußerst negative Folgen für die generelle Umsetzung des Pariser Übereinkommens (siehe Kapitel 1) haben. Durch ihre Vorbildfunktion ist die internationale Bedeutung der deutschen Energie- und Umweltpolitik um ein Vielfaches größer, als es der prozentuale Beitrag zu den globalen CO₂-Emissionen erwarten ließe.

Zu bedenken ist aber auch: Die globale ethische Verantwortung für Umwelt und Klima bezieht sich generell auf die Reduktion der CO₂-Emissionen in Deutschland, nicht aber auf eine spezielle Technologie. Der Nachweis, dass die Künstliche Photosynthese hier einen wesentlichen oder gar unverzichtbaren Beitrag leisten kann, bleibt nach wie vor zu führen. Dies hat in vergleichender Abwägung mit alternativen technischen Lösungen zu geschehen.

weiligen technologischen Strategie zur Realisierung der Künstlichen Photosynthese sind für ihren gesamten Lebenszyklus – von der Entwicklung über die Umsetzung im industriellen Maßstab bis hin zur Aufrechterhaltung der jeweiligen Infrastruktur sowie ihrer umwelt- und sozialverträglichen Entsorgung – in sachlicher, zeitlicher und sozialer Dimension zu bedenken. Eine Umweltethik hat die ethischen Kriterien Nachhaltigkeit, Biodiversität, Vernetzung (Resilienz) und Resilienz von Ökosystemen, aber auch Akteuren (vor allem Menschen) zu berücksichtigen und weiß darum, dass auch all diese Kriterien einem heftigen Deutungsstreit ausgesetzt sind.¹⁵⁵

Schnell lässt sich erkennen, dass man zur umfassenden Prüfung dieser Risiken aber auch darauf angewiesen ist, zunächst ethische Fragen des Gerechten zu stellen – etwa danach, ob sich die Erforschung bestimmter oder aller Untersuchungen zur Künstlichen Photosynthese durch Steuergelder unter dem Blickwinkel des Gerechten rechtfertigen lässt. Öffentliche Gelder sind a priori begrenzt, auch in der geschützten und in Deutschland zu Recht intensiv gewürdigten Grundlagenforschung. Findet ein Wettbewerb um knappe Gelder statt, muss eine Forschung zeigen, warum sie als Grundlagenforschung einen entscheidenden Erkenntnisgewinn bringen oder als translationale oder angewandte Forschung einen „Mehrwert“ erzielen kann. Auf der Ebene des Gerechten dürften prima facie solche Forschungen als ethisch zu rechtfertigen, ja sogar als zu fordern eingeordnet werden, die aufzeigen können, dass sie der in der Wissenschaft und weiten Teilen der Politik geteilten Auffassung entsprechen, die CO₂-Emissionen zu senken und eine substanzielle Alternative zu nicht-regenerativen Energiequellen zu bieten.

Die Forderung nach der Finanzierung solcher Forschung wird umso zwingender, je früher eine Idee oder „Technikzukunft“¹⁵⁶ unter erkennbar realistischen Bedingungen umsetzbar erscheint. Keineswegs ist damit ethisch zu leugnen, dass Visionen, die dies nicht können, nicht gefördert werden sollten. Angesichts der drängenden globalen ökologischen Probleme haben jene, die die erwähnten Kriterien erfüllen können, aber einen ethischen Vorranganspruch.

3.3.2 Kommunikation und Partizipation

Lebensdeutungen und -formen stellen notwendige Motivationen und Ressourcen dar, um überhaupt eine Gesellschaft lebendig zu halten. Auf Dauer wird man bestimmte technische Entwicklungen eben nicht ohne die betroffene Bevölkerung etablieren können. Um rechtlichen und sittlich-politischen Inkongruenzen ethisch verantwortlich zu begegnen, hat sich über verschiedene Partizipationsformen hinaus eine weitere Vorgehensweise als sinnvoll erwiesen: Institutionen und Organisationen, die sich bei der Entwicklung einer möglicherweise kritischen Forschungs- und Innovationsstrategie auf eine etablierte institutionelle Glaubwürdigkeit stützen können, erhalten eher einen Vertrauensvorschuss als jene, die erst nach einem möglichen Skandal den Eindruck erwecken wollen, sie hätten entsprechende Maßnahmen schon immer treffen wollen. Wurde ex ante Institutionenvertrauen hergestellt, kann dieses – sofern in einer möglichen Krise, von außen betrachtet, glaubwürdig agiert wurde – sogar durch ein gelungenes Management der Krise gestärkt werden.

Eine Ethik emergierender Technologien, hier der Künstlichen Photosynthese, wird also sorgsam alle drei Gesichtspunkte – Partizipationsmöglichkeit und Transparenz öffentlicher Diskurse, Berücksichtigung der in sich durchaus

¹⁵⁵ Ott et al. 2016.

¹⁵⁶ acatech 2012b.

komplexen ethischen Krieriologie, antizipatorisches Institutionenvertrauen – zu berücksichtigen haben, wenn sie im jeweiligen Konkretisierungsbereich auf das Leitbild einer „Responsible Research and Innovation“ zusteuert.¹⁵⁷

Grundlegende Forschung zur Künstlichen Photosynthese bedarf staatlicher Förderung. Die Gesellschaft kann erwarten, dass die Wissenschaft den Sinn und die Notwendigkeit dieser besonderen Förderung gegenüber Politik und Öffentlichkeit begründet und umfassende Transparenz bezüglich Forschungszielen, Forschungsansätzen, Fortschritten und Fehlschlägen herstellt. Dazu ist eine Beteiligung der Wissenschaft an öffentlicher Kommunikation über die Forschung zu Künstlicher

Photosynthese und ihrer technischen Implementierung geboten. Diese Beteiligung muss die Informationsbedürfnisse der politischen Öffentlichkeit berücksichtigen und darf sich nicht in der Popularisierung der entsprechenden Forschung erschöpfen. Es geht vielmehr auch darum, die Relevanz von Projekten und Ergebnissen in Bezug auf die gesellschaftliche Herausforderung eines Ausstiegs aus der Nutzung fossiler Energien, die Implikationen für Forschungsförderung und Implementierung technischer Lösungen darzustellen.

Öffentliche Diskurse lassen sich als eine Art der Technikfolgenabschätzungen betrachten, die die professionelle Analyse von Technikfolgen zwar nicht ersetzen, aber multiperspektivisch ergänzen

Angemessene Wissenschaftskommunikation

Für die Wissenschaftskommunikation bestehen zahlreiche Herausforderungen, die sich – in je modifizierter Form – in verschiedenen Feldern der neuen Technologien finden. Zum Beispiel ist die Metaphorik des Begriffs „Künstliche Photosynthese“ für Laien nicht unbedingt intuitiv verständlich. Es bedarf vielmehr der Erläuterung, dass es sich um eine Metapher für ein Repertoire verschiedener Technologien handelt, mit denen die Funktion der biologischen Photosynthese – die Umwandlung von Wasser und CO₂ aus der Atmosphäre durch Sonnenlicht in Substanzen hoher chemischer Energie – nachgebildet wird, dass die Realisierung dieser Funktion jedoch auf deutlich anderem Weg erfolgt als in der Pflanze. Auch können Details mancher Projekte gemessen am Ziel der Substitution fossiler Rohstoffe irritierend wirken, wenn beispielsweise – für eine Übergangsperiode – Pilotanlagen das bei Verbrennung fossiler Rohstoffe entstehende CO₂ als Quelle nutzen. Dies müsste angesprochen und begründet werden. Die gesellschaftliche Kontextualisierung der Forschung ist entscheidend für die Beurteilung ihres Sinns (und ihrer Förderwürdigkeit); entsprechend ist sie genauso sorgfältig und mit den gleichen Ansprüchen an Korrektheit und Genauigkeit vorzunehmen wie die Darstellung der wissenschaftlichen Befunde und Hintergründe.

Wissenschaftskommunikation muss auch Versuchungen zur strategischen Instrumentalisierung von Kommunikation widerstehen – sei es aus eigennützigen oder uneigennützigen Gründen. Genannt seien beispielsweise das Übertreiben von Forschungserfolgen und Anwendungsnähe („Hyping“), eine einseitige Thematisierung von Vorteilen oder das Ausblenden von Unsicherheiten bei der Lösbarkeit wissenschaftlich-technischer Probleme oder des Zeithorizonts, in dem technische Anwendungen der Künstlichen Photosynthese praktisch einsetzbar sind. Entscheidend ist hier eine strikte Orientierung an den Kriterien verantwortungsbewusster öffentlicher Wissenschaftskommunikation, wie sie in den gemeinsamen Empfehlungen der Akademien¹⁵⁹ niedergeschrieben sind.

157 acatech 2016.

158 acatech et al. 2017.

können. Für die Beteiligung der Wissenschaft an der öffentlichen Kommunikation über Künstliche Photosynthese folgt daraus die Notwendigkeit, Besorgnisse, Forderungen und Kritik aus der Gesellschaft aufzunehmen, sich dialogisch damit auseinanderzusetzen und sie bei der Technikentwicklung zu berücksichtigen. Da auch die Industrie maßgeblich an der Entwicklung und Implementierung der Künstlichen Photosynthese beteiligt sein wird, erstrecken sich entsprechende gesellschaftliche Erwartungen auch auf ihre Beteiligung am öffentlichen Diskurs.

Die Möglichkeit rationaler Meinungsbildung der Öffentlichkeit über Künstliche Photosynthese und ihre mögliche Rolle bei der Produktion von Energieträgern und chemischen Produkten setzt einen öffentlichen Zugang zu verständlichen, relevanten und korrekten Informationen voraus – diese erwartet die Öffentlichkeit vor allem von der Wissenschaft. Für Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler sowie Institute wiederum bieten sich heute viele Gelegenheiten, ihre Botschaften öffentlich und dialogisch zu kommunizieren.¹⁵⁹

3.4 Zusammenfassung

International werden derzeit zahlreiche und vielfältige Aktivitäten zur Künstlichen Photosynthese betrieben. Die Forschungsaktivitäten in Deutschland stellen sich – auch im europäischen und internationalen Vergleich – als facettenreich und gut sichtbar dar. Teilweise sind hier auch Industriepartner beteiligt. Im Hinblick auf Teilprozesse der Künstlichen Photosynthese zeichnen sich konkrete Anwendungsmöglichkeiten ab.

Technikfolgenabschätzung, die Diskussion ethischer Aspekte und die Einbeziehung der Öffentlichkeit in die Entwicklung dieser neuen Technologie sind bereits und gerade in diesem frühen Stadium der Technikentwicklung wichtig, damit Herausforderungen und Chancen der Künstlichen Photosynthese verdeutlicht und diskutiert werden.

¹⁵⁹ acatech et al. 2017 zu Chancen und Herausforderungen der Wissenschaftskommunikation, insbesondere der Social Media.

4. Empfehlungen

Die Künstliche Photosynthese ist ein Prozess, der auf grundlegende Konzepte der biologischen Photosynthese zurückgreift, ohne jedoch deren Nachahmung im Detail anzustreben. Die dabei produzierten Brenn- und Wertstoffe könnten in Zukunft dazu beitragen, fossile Brenn- beziehungsweise Rohstoffe zu ersetzen. Unter der Voraussetzung, dass die großtechnische und ökonomisch tragfähige Anwendung gelingt, könnte die Künstliche Photosynthese die industrielle CO₂-Bilanz signifikant verbessern und so einen Beitrag zur Energie- wende und zum Klimaschutz leisten.

Bei der Erforschung der naturwissenschaftlichen Grundlagen wurden besonders in den letzten zwei Jahrzehnten beachtliche Fortschritte erzielt: Die zentralen Prozesse der biologischen Photosynthese sind heute gut erforscht und verstanden. Dieses Wissen konnte bereits erfolgreich zur Entwicklung von Pilotsystemen für eine Künstliche Photosynthese genutzt werden, in denen insbesondere Teilreaktionen des Gesamtprozesses optimiert wurden.

Diese Stellungnahme fokussiert sich auf die Künstliche Photosynthese; darüber hinaus werden Forschungs- und Entwicklungsrichtungen berücksichtigt, bei denen ebenfalls die solare Produktion nicht-fossiler Brenn- und Wertstoffe auf Basis der oben genannten Schlüsselreaktionen erfolgt. Folgende Konzepte werden behandelt:

- **Modifizierte biologische Photosynthese:** Diese zielt auf die unmittelbare Produktion von Brenn- und Wertstoffen durch gentechnisch optimierte

photosynthetische Mikroorganismen, wobei die besondere Stärke des Ansatzes in der Produktion komplexer Wertstoffe liegt. Das Technologiekonzept unterscheidet sich grundsätzlich von der seit Längerem stattfindenden Produktion von Biokraftstoffen oder Biopolymeren aus Biomasse, beispielsweise aus Mais und anderen Energiepflanzen.

- **Kopplung von biologischen und nicht-biologischen Komponenten zu Hybridsystemen:** Diese nutzen durch erneuerbare Energie gewonnenen Strom zur elektrolytischen Erzeugung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid, die in Bioreaktoren zur Produktion von Brenn- und Wertstoffen durch Mikroorganismen genutzt werden.
- **Power-to-X:** Dieses Verfahren nutzt erneuerbare Elektrizität aus dem Stromnetz zur elektrochemischen Synthese von Brenn- oder Wertstoffen wie zum Beispiel Wasserstoff, Ethylen oder – in mehrstufigen Prozessen – Methan (Erdgas), Alkoholen oder kohlenwasserstoffbasierten Kunststoffen.
- **Künstliche Photosynthese:** Diese koppelt die Umwandlung von Solarenergie mit katalytischen Prozessen zur Produktion von Brenn- und Wertstoffen in vollständig integrierten Systemen wie beispielsweise „künstlichen Blättern“ oder durch eine direkte Kopplung von Photovoltaik- und Elektrolyseanlagen.

Der Schwerpunkt der Analyse zielt spezifisch auf die nicht-biologische Produktion von Brenn- und Wertstoffen durch die Künstliche Photosynthese sowie Power-

to-X-Technologien ab. Die seit Langem konventionell betriebene Produktion von Biogas, Bioalkohol und Biodiesel aus Biomasse wurde bereits in früheren Studien¹⁶⁰ umfassend behandelt und ist gegenwärtig Gegenstand einer Arbeitsgruppe im Akademienprojekt „Energiesysteme der Zukunft“.¹⁶¹

Auf Grundlage der vorliegenden Studie, die auch eine Darlegung der Forschungsaktivitäten und eine Diskussion gesellschaftlicher Aspekte umfasst, richten die Akademien folgende Empfehlungen an Vertreterinnen und Vertreter aus Politik, Wirtschaft, Wissenschaft und Gesellschaft.

Zukunftsszenarien erneuerbarer Energien

Empfehlung 1: Die Akademien empfehlen, neue Technologien zur nachhaltigen Produktion von Brenn- und Wertstoffen unter Nutzung von erneuerbaren Energien – insbesondere der Solarenergie – verstärkt in Zukunftsszenarien einzubeziehen.

Um die im Pariser Übereinkommen und im Klimaschutzplan 2050 der Bundesregierung verankerten Ziele zur Minimierung der CO₂-Emissionen zu erreichen, ist ein vollständiger oder zumindest weitgehender Verzicht auf fossile Brenn- und Rohstoffe bis zum Jahr 2050 anzustreben. Der Ersatz fossiler Rohstoffe durch nachhaltige, nicht-fossile Brenn- und Wertstoffe könnte hierbei einen wesentlichen Beitrag leisten. Des Weiteren ist die langfristige Speicherung großer Mengen fluktuierender Solarenergie in Form nicht-fossiler Brennstoffe (stoffliche Energiespeicherung) eine strategische Option, um die Versorgungssicherheit wesentlich zu stärken. In den Zukunftspfaden und Leitbildern des Klimaschutzplans ist die

solare Erzeugung von Brenn- und Wertstoffen aus Wasser und CO₂ allerdings unzureichend berücksichtigt:

- Derzeit deckt die Stromerzeugung durch Windkraft und Photovoltaik in Deutschland einen Anteil von 4 Prozent des Primärenergieverbrauchs, der die Sektoren Strom, Wärme und Mobilität umfasst. Um den Primärenergiebedarf klimaneutral zu decken, müssen vor allem Windkraft- und Solarenergienutzung stark ausgebaut werden, da andere erneuerbare Energiequellen wie Biomasse oder Wasserkraft nur in weitaus geringerer Menge zur Verfügung stehen. Der Kapazitätsbedarf ist immens, will man vollständig oder zumindest weitgehend auf fossile Brenn- und Rohstoffe verzichten. Die Windkraft- und insbesondere die Solarenergienutzung muss gegenüber heute um den Faktor 5 bis 7 erhöht werden.¹⁶² Die ausgeprägte Fluktuation von Wind- und Solarenergie stellt dabei aber ein zentrales Problem dar, da ein nachhaltiges Energiesystem der Zukunft auch bei mehrtägigen Wind- und Solarflauten und jahreszeitlichen Schwankungen Versorgungssicherheit gewährleisten muss. Dies betrifft auch die Versorgung von Elektrofahrzeugen durch CO₂-neutrale, erneuerbare Elektrizität aus dem Stromnetz. Die Nutzung von Wind- und insbesondere Solarenergie zur Produktion von nicht-fossilen Brenn- und Wertstoffen ist mit der sofortigen Speicherung der Energie in stofflicher Form verbunden und kann so auch im großen Maßstab – bis hin zur langfristigen Vorratshaltung auf nationaler Ebene – einen wesentlichen Lösungsbeitrag leisten.
- Darüber hinaus ist noch nicht absehbar, inwieweit die Elektromobilität fossile Brennstoffe (beziehungsweise Treib- oder Kraftstoffe) im Verkehrssektor (Luftverkehr, internationaler

¹⁶⁰ acatech 2012a, Nationale Akademie der Wissenschaften Leopoldina 2013.

¹⁶¹ <https://energiesysteme-zukunft.de/projekt/arbeitsgruppen/>.

¹⁶² acatech et al. 2017, Abbildung 9, S. 38.

Schiffsverkehr) generell ersetzen kann. Die Produktion nicht-fossiler flüssiger oder gasförmiger Brennstoffe aus erneuerbaren Energien könnte hier eine wesentliche Rolle spielen.

- Die Nutzung fossiler Energieträger zur Produktion chemischer Wertstoffe (zum Beispiel die Kunststoffproduktion auf Basis von Erdöl oder die Düngergewinnung aus dem Stickstoff der Luft) ist mit erheblichen CO₂-Emissionen verbunden. Die Herstellung solcher Produkte aus Luft (CO₂, Stickstoff) und Wasser unter Nutzung erneuerbarer Energien kann hier einen deutlichen Nachhaltigkeitsbeitrag leisten.

Die Leitbilder des Klimaschutzplans 2050 beinhalten auch – zumindest perspektivisch – die strombasierte Kraftstoffzeugung sowie weitere Anwendungsbereiche von Power-to-X-Technologien (unter dem Oberbegriff der Sektorkopplung: Kopplung des Stromsektors mit dem Verkehrs- oder Wärmesektor). Allerdings sind entsprechende Ziele und Szenarien der Umsetzung gar nicht oder nur äußerst zurückhaltend und unscharf dargelegt. Um wesentliche Lücken in der angestrebten CO₂-neutralen Energieversorgung der Zukunft zu schließen, empfehlen die Akademien die verstärkte Einbeziehung der nachhaltigen Produktion von Brenn- und Wertstoffen in Leitbilder und Szenarien der zukünftigen Energieversorgung seitens der nationalen und internationalen Politik.

Technologieoffene Grundlagenforschung

Empfehlung 2: Die Akademien begrüßen die breit angelegte Grundlagenforschung zur nachhaltigen Brenn- und Wertstoffproduktion und empfehlen, diese fortzuführen.

Die Forschung zur nachhaltigen Brenn- und Wertstoffproduktion findet in Deutschland an verschiedenen Standorten in zahlrei-

chen Einzelprojekten und Forschergruppen verschiedenster Wissenschaftsdisziplinen statt. Die Arbeiten beschäftigen sich dabei mit so unterschiedlichen, für das Feld aber allesamt wichtigen Herausforderungen wie der Untersuchung neuer Lichtabsorber, der Katalysatorentwicklung, der synthetischen Biologie, der Nutzung von CO₂ zur Kunststoffproduktion, dem Bau und der Steuerung von Pilotanlagen oder auch der ökonomischen Modellierung nachhaltiger Stoffzyklen. Diese Vielfalt ist sinnvoll und könnte wissenschaftlich-technische Innovationen, die als „Game Changer“ wirken, möglich machen.

Koordination der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zu solaren Brenn- und Wertstoffen

Empfehlung 3: Die Akademien empfehlen eine verstärkte Koordination von Grundlagenforschung sowie geeignete Rahmenbedingungen zur Stärkung der industriellen Forschung in diesem Bereich.

Angesichts der Größe und Komplexität der Herausforderungen stößt fragmentierte Forschung an Teilprozessen an ihre Grenzen. Verstärkte Koordination und Bündelung der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten in Deutschland und zusätzlich im europäischen Kontext kann die Fortschritte beschleunigen. Es wird empfohlen, dass existierende Strukturen, Institutionen und Förderwerkzeuge (zum Beispiel Verbundforschung der Bundesministerien, Exzellenzcluster, existierende Forschungszentren des Bundes und der Länder) verstärkt die Koordination und interdisziplinäre Bündelung übernehmen, etwa nach dem Vorbild der Kopernikus-Projekte.

Es ist offensichtlich, dass mittel- und langfristig der Industrieforschung hier eine zentrale Bedeutung zukommt. Aufgrund der noch unklaren technologischen Optionen sowie ungeklärter

gesellschaftlicher und gesetzlicher Rahmenbedingungen für die großskalige Implementierung einer nachhaltigen Brenn- und Wertstoffproduktion (und somit nicht einschätzbaren Ertragsperspektiven) findet Industrieforschung in diesem Bereich derzeit leider nur in vergleichsweise geringem Umfang statt. Eine weitere Stärkung der Einbindung der Industrieforschung in die genannten Netzwerke ist zu empfehlen. Hierbei ist die zeitnahe Stärkung der Industrieforschung durch geeignete Rahmenbedingungen, die eine klare ökonomische Perspektive für die Produktion nicht-fossiler Brennstoffe eröffnen, von besonderer Wichtigkeit.

Integrierte Systeme der Künstlichen Photosynthese

Empfehlung 4: Die Akademien empfehlen einen Fokus auf Systemintegration und Evaluation der Kostenvorteile hochintegrierter Systeme der Künstlichen Photosynthese.

Künstliche Photosynthese und Power-to-X (Strom-zu-X) sind verwandte Technologiekonzepte zur nicht-biologischen Produktion von Brenn- und Wertstoffen aus Wasser sowie Bestandteilen der Luft (CO_2 und Stickstoff) unter Nutzung erneuerbarer Energien. Die vielfältigen Teilprozesse zur Gewinnung des jeweils gewünschten Produktstoffes sind weitgehend dieselben. Diesbezügliche Forschungs- und Entwicklungsarbeiten schaffen durch Entschlüsselung der zugrunde liegenden Fundamentalprozesse eine gemeinsame Basis für neue technologische Entwicklungen. Neben den Gemeinsamkeiten gibt es jedoch klare Unterschiede bezüglich der Einbindung in nationale und internationale Energietransportsysteme sowie des Zeithorizonts der technologischen Umsetzung (kurzfristig bei Power-to-X und langfristig bei der Künstlichen Photosynthese).

Power-to-X-Technologien nutzen die Elektrizität des Stromnetzes als Ener-

giequelle und sind im Hinblick auf die technologische Umsetzung weiter fortgeschritten als die Künstliche Photosynthese. Für einige wichtige Power-to-X-Produkte können schon jetzt Szenarien zur großskaligen Integration in zukünftige Energiesysteme entwickelt und vergleichend bewertet werden, insbesondere für die elektrolytische Wasserstoffproduktion oder die Produktion von Methan (ersetzt Erdgas) aus Wasserstoff und CO_2 .

Technologien der Künstlichen Photosynthese integrieren die Solarenergieumwandlung mit der Produktion von Brenn- und Wertstoffen in ein Gerät oder eine Anlage. Möglich sind Effizienz- und Kostenvorteile durch Vermeidung des „Umwegs“ über das Stromnetz sowie durch neue technologische Konzepte für die nahtlose Integration von Solarkollektoren und Brennstoffgewinnung in einem Gerät oder einer kompakten Anlage. Viele, zum Teil schon sehr leistungsfähige Einzelkomponenten für die Künstliche Photosynthese sind heute bekannt und im Labormaßstab gut untersucht. Dennoch befinden sich die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten derzeit noch in einem vergleichsweise frühen Stadium, insbesondere bezüglich der Kopplung und Integration der verschiedenen Schlüsselprozesse in einem technologischen System. Daher ist einerseits die Untersuchung neuer Methoden der Kopplung von Solarenergieumwandlung und Stoffproduktion wichtig. Andererseits ist es, um das tatsächliche Potenzial der Künstlichen Photosynthese für technische Anwendungen abschätzen zu können, notwendig, Pilotanlagen zu errichten. Nur so können zentrale, derzeit noch weitgehend offene Fragen zum Beispiel zur Skalierbarkeit, Effizienz oder Langzeitstabilität der Komponenten im tatsächlichen Anlagenbetrieb adressiert und nicht zuletzt auch die Kostenvorteile der Produktion von Brenn- und Wertstoffen mittels Künstlicher Photosynthese besser abgeschätzt werden.

Für Power-to-X-Technologien empfehlen die Akademien eine Fortsetzung und Intensivierung der Anstrengungen zur Weiterentwicklung – von grundlegender Forschung über skalierbare Pilotanlagen bis hin zur großtechnischen Umsetzung (vgl. Kopernikus-Forschungsverbünde).

Für die Künstliche Photosynthese empfehlen die Akademien eine rund zehnjährige Phase intensiver Forschungs- und Entwicklungsarbeiten, die neben der Realisierung integrierter Laborsysteme auch Pilotanlagen umfassen. Am Ende dieser Bewertungsphase lässt sich qualifiziert einschätzen, welche Aufgabenteilung zwischen Power-to-X und Künstlicher Photosynthese vorteilhaft ist.

Technologische und ökonomische Bewertung

Empfehlung 5: Die Akademien empfehlen eine an den jeweiligen Entwicklungsstand angepasste Bewertung der technologischen und ökonomischen Optionen für die nachhaltige Brenn- und Wertstoffproduktion.

Die Umgestaltung des Energie- und Rohstoffsystems ist eine multidisziplinäre Aufgabe, bei der es sowohl naturwissenschaftlich-technische als auch ökonomische, ethische und gesellschaftliche Probleme zu lösen gilt. Ein koordinierter wissenschaftlicher Diskurs zwischen den beteiligten Wissenschaftsfeldern findet derzeit kaum statt, wäre aber außerordentlich wichtig, um die Umsetzbarkeit neuer Konzepte für die nachhaltige Brenn- und Wertstoffproduktion zu evaluieren. Daher ist es notwendig, dass insbesondere Vertreterinnen und Vertreter aus Naturwissenschaften, Ingenieurwesen, Wirtschafts- und Gesellschaftswissenschaften sowie Industrieforschung sektorübergreifend zusammenarbeiten. Auf diesem Wege muss das theoretisch sehr große Potenzial der solaren Brenn- und Wertstoffproduktion einer realistischen Prüfung zu Fragen wie

Skalierbarkeit, Energieeffizienz, Verfahrenstechnik und Anlagenkosten unterzogen werden. Die Künstliche Photosynthese stellt einen attraktiven, aber keineswegs den einzigen Weg dar, die Energie- und Rohstoffsysteme von Deutschland oder Europa CO₂-emissionsärmer zu gestalten. Ein solcher Diskurs sollte daher klare Vorteile gegenüber anderen Ansätzen aufzeigen, bevor künstliche photosynthetische Verfahren für die großtechnische Anwendung weiterentwickelt werden. In Anbetracht der großen internationalen Konkurrenz und der hochrangigen Zielsetzung ist die Beurteilung allerdings besonnen und mit einer annehmbaren Risikobereitschaft vorzunehmen, damit vielversprechende Forschungs- und Entwicklungsarbeiten nicht vorschnell beendet werden.

Gesellschaftlicher Dialog

Empfehlung 6: Die Akademien empfehlen, einen intensiven gesellschaftlichen Dialog zur Künstlichen Photosynthese im Kontext der Energiewende zu führen.

Die Gesellschaft sollte für die große Herausforderung der Gewinnung von erneuerbaren Brenn- und Wertstoffen – und damit für den möglichen Beitrag der Künstlichen Photosynthese und ähnlicher Technologiekonzepte – sensibilisiert werden. Angesichts des frühen Stadiums, in dem sich die Methoden der solaren Brenn- und Wertstoffgewinnung noch befinden, ist dabei eine sachliche, ergebnisoffene Chancen-Risiko-Diskussion wichtig, die auch Aspekte wie Versorgungssicherheit, Verfügbarkeit von Rohstoffen und die gesellschaftliche Akzeptanz gegenüber diesen neuen Technologien miteinbezieht.

Dabei ist es notwendig, nicht nur die wissenschaftlichen Grundlagen und aktuellen Forschungsergebnisse zur Künstlichen Photosynthese zu vermitteln, sondern auch Chancen und Herausforderungen des Forschungsfeldes und einzelner Projekte im Hinblick auf eine

nachhaltige Versorgung mit Energieträgern und Wertstoffen zu verdeutlichen.

Information und Dialog sind in der Wissenschaftskommunikation zentral. Journalistisch vermittelte Information kann die Öffentlichkeit für das Thema sensibilisieren und die gesellschaftliche Relevanz der Künstlichen Photosynthese verdeutlichen. Kontakte seitens der Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler sowie der Institutionen zu Journalistinnen und Journalisten sowie klassische Pressearbeit (inklusive Social Media), aber auch Kontakte zu zivilgesellschaftlichen Organisationen sind daher unabdingbar.

Im Sinne einer frühzeitigen Einbindung der Öffentlichkeit in Technikentwicklung bedarf es eines gesellschaftlichen Dialogs, in dem Positionen und Bewertungen der einzelnen Stakeholder, also auch außerhalb der Wissenschaft und Wirtschaft, aufgenommen werden, um frühzeitig kritische Fragen und Bedingungen der Akzeptabilität auszuloten. Die Akademien können in diesem gesellschaftlichen Dialog durch die Organisation entsprechender Foren eine wichtige Hilfestellung leisten.

5. Literatur

- Abdi et al.: Efficient solar water splitting by enhanced charge separation in a bismuth vanadate-silicon tandem photoelectrode. In: *Nature Communications*, 4, 2013, DOI: 10.1038/ncomms3195.
- acatech (Hrsg.): *Biotechnologische Energieumwandlung in Deutschland. Stand, Kontext, Perspektiven* (acatech POSITION), München 2012a.
- acatech (Hrsg.): *Technikzukunft. Vorausdenken – Erstellen – Bewerten* (acatech IMPULS). Wiesbaden: Springer Vieweg 2012b.
- acatech (Hrsg.): *Technik gemeinsam gestalten. Frühzeitige Einbindung der Öffentlichkeit am Beispiel der Künstlichen Fotosynthese* (acatech IMPULS), München 2016.
- acatech – Deutsche Akademie der Technikwissenschaften/ Nationale Akademie der Wissenschaften Leopoldina/ Union der deutschen Akademien der Wissenschaften (Hrsg.): *Sektorkopplung – Optionen für die nächste Phase der Energiewende*, 2017.
- acatech – Deutsche Akademie der Technikwissenschaften/ Nationale Akademie der Wissenschaften Leopoldina/ Union der deutschen Akademien der Wissenschaften (Hrsg.): *Social Media und digitale Wissenschaftskommunikation. Analyse und Empfehlungen zum Umgang mit Chancen und Risiken in der Demokratie*, München 2017.
- Ager, J./Shaner, M./Walczak, K./Sharpae, I./Ardof, S.: Experimental demonstrations of spontaneous, solar-driven photoelectrochemical water splitting. In: *Energy & Environmental Science*, 8, 2015, S. 2811–2824.
- Antonietti, M./Savateev, A.: Splitting Water by electrochemistry and artificial photosynthesis: Excellent science but a nightmare of translation? In: *The Chemical Record*, 2018. URL: <https://doi.org/10.1002/ctr.201700062>.
- Antonovsky, N./Gleizer, S./Noor, E. et al: Sugar Synthesis from CO₂ in *Escherichia coli*. In: *Cell*, 166: 1, 2016, S. 115–125.
- Banerjee, C./Dubey, K./Shukla, P.: Metabolic Engineering of Microalgal Based Biofuel Production: Prospects and Challenges. In: *Frontiers in microbiology*, 7, 2016, doi: 10.3389/fmicb.2016.00432.
- Bar-Even, A./Noor, E./Lewis, N./Milo, R.: Design and analysis of synthetic carbon fixation pathways. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107: 19, 2010, S. 8889–8894.
- Berg, I.: Ecological aspects of the distribution of different autotrophic CO₂ fixation pathways. In: *Applied and Environmental Microbiology*, 77: 6, 2011, S. 1925–1936.
- Bernat, G./Waschewski, N./Rögner, M.: Towards efficient hydrogen production: the impact of antenna size and external factors on electron transport dynamics in *Synechocystis PCC 6803*. In: *Photosynthesis Research*, 99, 2009, S. 205–216.
- Bertau, M./Müller, A./Fröhlich, P./Katzberg, M.: *Industrielle Anorganische Chemie*, Weinheim, Wiley-VCH, 2013.
- Blankenship, R.: *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*, Wiley, 2nd edition, 2014.
- Blankenship, R./Tiede, D./Barber, J. et al: Comparing photosynthetic and photovoltaic efficiencies and recognizing the potential for improvement. In: *Science*, 332, 2011, S. 805–809.
- Bora, S./Jung, G./Sa, Y. et al.: Monolayer-Precision Synthesis of Molybdenum Sulfide Nanoparticles and Their Nanoscale Size Effects in the Hydrogen Evolution Reaction. In: *ACS Nano*, 9: 4, 2015, S. 3728–3739.
- BP: *Statistical Review of World Energy*, 2017. URL: <http://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf> [Stand: 22.08.2017].
- Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) (Hrsg.): *Energiestudie 2016. Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeiten von Energierohstoffen*. URL: https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Energie/Downloads/Energiestudie_2016.pdf?__blob=publicationFile&v=3 [Stand: 22.08.2017].
- Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB) (Hrsg.): *Klimaschutzplan 2050. Klimaschutzpolitische Grundsätze und Ziele der Bundesregierung*, 2016. URL: http://www.bmub.bund.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Klimaschutz/klimaschutzplan_2050_bf.pdf [Stand: 22.08.2017].
- Bundesministerium für Wirtschaft und Energie: *Primärenergieverbrauch in Deutschland 2016*, 2017. URL: <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Infografiken/Energie/Energiedaten/Energiegewinnung-und-Energieverbrauch/energiedaten-energiegewinnung-verbrauch-03.html> [Stand: 22.08.2017].
- Chong, L./Brendan C./Ziesack, M./Silver, P./Nocera, D.: Water splitting-biosynthetic system with CO₂ reduction efficiencies exceeding photosynthesis. In: *Science*, 352: 6290, 2016, S. 1210–1213.
- Comotti, M./Frigo, S.: Hydrogen generation system for ammonia-hydrogen fuelled internal combustion engines. In: *International Journal of Hydrogen Energy*. Volume 40, Issue 33, 7 September 2015, S. 10673–10686.
- Ciamician, G.: The Photochemistry of the Future, In: *Science* 36, 1912, S. 385–394.
- Coutard, N./Kaeffer, N./Artero, V.: Molecular engineered nanomaterials for catalytic hydrogen evolution and oxidation. In: *Chemical Communications*. 52, 2016, S. 13728–13748.

- Dau, H./Limberg, C./Reier, T./Risch, M./Roggan, S./Strasser, P.: The mechanism of water oxidation: from electrolysis via homogeneous to biological catalysis. In: *ChemCatChem* 2, 2010, S. 724–761.
- Dau, H./Zaharieva, I.: Principles, efficiency, and blueprint character of solar-energy conversion in photosynthetic water oxidation. In: *Accounts of Chemical Research* 42, 2009, S. 1861–1870.
- Dimroth, F. et al.: Four-Junction Wafer-Bonded Concentrator Solar Cells. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 6, 2016, S. 343–349.
- Erb, T.: Carboxylases in Natural and Synthetic Microbial Pathways. In: *Applied and Environmental Microbiology*, 77, 2011, S. 8466–8477.
- Erb, T./Zarzycki, J.: Biochemical and synthetic biology approaches to improve photosynthetic CO₂-fixation. In: *Current opinion in chemical biology*, 34, 2016, S. 72–79.
- Europäische Kommission: *Pariser Übereinkommen*, 2017. URL: https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_de [Stand: 22.08.2017].
- European Association of Chemical and Molecular Sciences (EuCheMS): *Solar-Driven Chemistry. A vision for sustainable chemistry production*, 2016. URL: <http://www.euchems.eu/wp-content/uploads/2016/10/161012-Solar-Driven-Chemistry.pdf> [Stand: 22.08.2017].
- Extavour, M./Bunje, P.: *CCUS: Utilizing CO₂ to Reduce Emissions*, 2016. URL: [https://www.cosia.ca/uploads/files/news/CEP-Magazine-June2016-CCUS-Utilizing-CO₂-to-Reduce-Emissions.pdf](https://www.cosia.ca/uploads/files/news/CEP-Magazine-June2016-CCUS-Utilizing-CO2-to-Reduce-Emissions.pdf) [Stand: 22.08.2017].
- Faunce, T./Styring, S./Wasielewski, M. R. et al: Artificial photosynthesis as a frontier technology for energy sustainability. In: *Energy & Environmental Science*, 6, 2013, S. 1074–1076.
- Fischedick, M./Görner, K./Thomeczek, M. (Hrsg.): *CO₂: Abtrennung, Speicherung, Nutzung Ganzheitliche Bewertung im Bereich von Energiewirtschaft und Industrie*. Heidelberg: Springer 2015.
- Fuchs, G.: Alternative Pathways of Carbon Dioxide Fixation: Insights into the Early Evolution of Life? In: *Annual Review of Microbiology*, 65, 2011, S. 631–658.
- Generaldirektion Forschung und Innovation (Europäische Kommission): *Artificial photosynthesis: Potential and reality*, 2016. URL: <https://publications.europa.eu/de/publication-detail/-/publication/96af5cc3-2bd6-11e7-9412-01aa75ed71a1> [Stand: 22.08.2017].
- Giddey, S./Badwal, S. P. S./Kulkarni, A.: Review of electrochemical ammonia production technologies and materials. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 2013, S. 14576–14594.
- Glunz, S.W.: Crystalline Silicon Solar Cells with High Efficiency. In: *Advanced Concepts in Photovoltaics*, A.J. Nozik, G. Conibeer, M.C. Beard (Hrsg.), Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2014, S. 1–29.
- Greene, D./Whitney, S./Matsumura, I.: Artificially evolved Synechococcus PCC6301 Rubisco variants exhibit improvements in folding and catalytic efficiency. In: *The Biochemical Journal*, 404, 2007, S. 517–524.
- Haas, T./Krause, R./Weber, R./Demler, M./Schmid, G.: Technical photosynthesis involving CO₂ electrolysis and fermentation. In: *Nature catalysis*, Vol. 1, 2018, S. 32–39.
- Hatsukade, T./Kuhl, K./Cave, E./Abram, D./Jaramillo, T.: Insights into the electrocatalytic reduction of CO₂ on metallic silver surfaces. In: *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 2014, S. 13814–13819.
- Hu, P./Chakraborty, S./Kumar, A./Woolston, B./Liu, H./Emerson, D./Stephanopoulos, G.: Integrated bioprocess for conversion of gaseous substrates to liquids. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 113, 2016, S. 3773–3778.
- Hu, S./Lewis, N./Ager, J./Yang, J./McKone, J./Strandwitz, N.: Thin-Film Materials for the Protection of Semiconducting Photoelectrodes in Solar-Fuel Generators. In: *The Journal of Physical Chemistry*, 119, 2015, S. 24201–24228.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC): *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T. F. et al. (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC): *Climate Change 2014. Synthesis Report*. IPCC, Geneva, Switzerland, 2014. URL: http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/SYR_AR5_FINAL_full_wcover.pdf [Stand: 22.08.2017].
- International Energy Agency: *CO₂ emissions from fuel combustion*, 2016. URL: http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/CO2Emissions-fromFuel-Combustion_Highlights_2016.pdf [Stand: 22.08.2017].
- International Energy Agency: *Key World Energy Statistics, 2009*. URL: http://large.stanford.edu/courses/2009/ph204/landau1/docs/key_stats_2009.pdf [Stand: 22.08.2017].
- International Energy Agency: *Key World Energy Statistics, 2016*. URL: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2016.pdf> [Stand: 22.08.2017].
- Jia, J./Seitz, L./Benck, J. et al: Solar water splitting by photovoltaic-electrolysis with a solar-to-hydrogen efficiency over 30%. In: *Nature Communications*, 7, 2016, DOI: 10.1038/ncomms13237.
- Klankermayer, J. et al.: Selektive katalytische Synthesen mit Kohlendioxid und Wasserstoff: Katalyse-Schach an der Nahtstelle zwischen Energie und Chemie. In: *Angewandte Chemie*, 128, 26, 2016, S. 7416–7467.
- Königer, K. et al.: Recombinant Cyanobacteria for the Asymmetric Reduction of C=C Bonds Fueled by the Biocatalytic Oxidation of Water. In: *Angewandte Chemie International Edition*, 55, 2016, S. 5582–5585.
- Kreel, N./Tabit, F.: Serine 363 of a Hydrophobic Region of Archaeal Ribulose 1,5-Bisphosphate Carboxylase/ Oxygenase from *Archaeoglobus fulgidus* and *Thermococcus kodakaraensis* Affects CO₂/O₂ Substrate Specificity and Oxygen Sensitivity. In: *PLoS one*, 10, e0138351, 2015.
- Kromdijk, J./Głowacka, K./Leonelli, L./Gabilly, S./Iwai, M./Niyogi, K./Long, S.: Improving photosynthesis and crop productivity by accelerating recovery from photoprotection. In: *Science*, 354, 2016, S. 857–861.
- Lan, R./Tao, S.: Ammonia as a suitable fuel for fuel cells. In: *Frontiers in Energy Research*, 2:35, 28 August 2014.
- Larkum, A./Ross, I./Kruse, O./Hankamer, B.: Selection, breeding and engineering of microalgae for bioenergy and biofuel production. In: *Trends in biotechnology*, 30, 2012, S. 198–205.

- Lin, M./Occhialini, A./Andralojc, P./Parry, M./Hanson, M.: A faster Rubisco with potential to increase photosynthesis in crops. In: *Nature*, 513, 2014, S. 547–550.
- Liu, C./Colón, B./Ziesack, M./Silver, P./Nocera, D.: Water splitting-biosynthetic system with CO₂ reduction efficiencies exceeding photosynthesis. In: *Science*, 352, 2016, S. 1210–1213.
- Liu, Q./Wu, L./Fleischer, I./Jackstell, R./Beller, M.: Using carbon dioxide as a building block in organic synthesis. In: *Nature Communications*, 6, 2015, doi:10.1038/ncomms6933.
- Long, S./Marshall-Colon, A./Zhu, X.: Meeting the global food demand of the future by engineering crop photosynthesis and yield potential. In: *Cell*, 161, 2015, S. 56–66.
- Lubitz, W./Ogata, H./Rüdiger, O./Reijerse, E.: *Hydrogenases*, *Chemical Reviews*, 114, 2014, S. 4081–4148.
- Luo, M./Yao, W./Huang, C./Wua, Q./Xu, Q.: Shape effects of Pt nanoparticles on hydrogen production via Pt/CdS photocatalysts under visible light. In: *Journal of Materials Chemistry A* 26, 2015, S. 13884–13891.
- Lutterman, D. A./Surendranath, Y./Nocera, D. G.: A self-healing oxygen-evolving catalyst. In: *Journal of the American Chemical Society*, 131, 2009, S. 3838–3839.
- Manthiram, K./Bebervyck, B. J./Alivisatos, A. P.: Enhanced electrochemical methanation of carbon dioxide with a dispersible nanoscale copper catalyst. In: *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136, S. 13319–13325.
- Marshall, J.: Springtime for the artificial leaf. In: *Nature*, 510, 2014, S. 22–24.
- National Renewable Energy Laboratory (Hrsg.): *U.S. Photovoltaic Prices and Cost Breakdowns: Q1 2015 Bench-marks for Residential, Commercial, and Utility-Scale Systems*, 2015. URL: <http://www.nrel.gov/docs/fy15osti/64746.pdf> [Stand: 22.08.2017].
- Nationale Akademie der Wissenschaften Leopoldina: *Bioenergie – Möglichkeiten und Grenzen*, 2013. URL: http://www.leopoldina.org/uploads/tx_leopublication/2013_06_Stellungnahme_Bioenergie_DE.pdf [Stand: 22.08.2017].
- Nellist, M. R. et al.: Semiconductor-Electrocatalyst Interfaces: Theory, Experiment, and Applications in Photoelectrochemical Water Splitting. In: *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49, S. 733–740.
- Neubauer, S. S./Krause, R. K./Schmid, B./Guldi, D. M./Schmid, G.: Overpotentials and Faraday Efficiencies in CO₂ Electrocatalysis – the Impact of 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate. In: *Advanced Energy Materials*, 1502231, 2016.
- Nocera, D.: Personalized energy: the home as a solar power station and solar gas station. In: *ChemSusChem*, 2, 2009, DOI: 10.1002/cssc.200900040.
- Nowaczyk, M. M./Kourist, R.: Lichtgetriebene Ganzzellbiotransformation mit rekombinanten Cyanobakterien. In: *Biospektrum*, 22, 2016, S. 765–767.
- Occhialini, A./Lin, M./Andralojc, P./Hanson, M./Parry, M.: Transgenic tobacco plants with improved cyanobacterial Rubisco expression but no extra assembly factors grow at near wild-type rates if provided with elevated CO₂. In: *The Plant Journal*, 85, 2016, S. 148–160.
- Olfe-Kräutlein, B./Naims, H./Bruhn, T./Lorente Lafuente, A. M.: *CO₂ als Wertstoff: Herausforderungen und Potenziale für die Gesellschaft*, Potsdam: Institute for Advanced Sustainability Studies (IASS), 2016.
- Oliver, J./Machado, I./Yoneda, I./Atsumi, H.: Combinatorial optimization of cyanobacterial 2,3-butanediol production. In: *Metabolic Engineering*, 22, 2014, S. 76–82.
- Oliver, J./Machado, I./Yoneda, H./Atsumi, S.: Cyanobacterial conversion of carbon dioxide to 2,3-butanediol. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110, 2013, S. 1249–1254.
- Orta, D./Merchant, S./Alric, J./Barkang, A. et al: Redesigning photosynthesis to sustainably meet global food and bioenergy demand. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112, 2015, S. 8529–8536.
- Ott, K./Dierks, J./Voget-Kleschin, L. (Hrsg.): *Handbuch Umweltethik*, Stuttgart: Springer-Verlag 2016.
- O'Regan, B. und Grätzel, M.: A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, In: *Nature*, 353, 1991, S. 737–740.
- Philips, S.P. und Bett, A. W.: III–V Multi-junction Solar Cells. In: *Advanced Concepts in Photovoltaics*, A.J. Nozik, G. Conibeer, M.C. Beard, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2014, S. 87–117.
- Porosoff, M./Yan, B./Chen, J.: Catalytic reduction of CO₂ by H₂ for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: challenges and opportunities. In: *Energy & Environmental Science*, 9, 2016, S. 62–73.
- Reece, S./Hamel, J./Sung, K./Jarvi, T./Esswein, A./Pijpers, J./Nocera, D.: Wireless solar water splitting using silicon-based semiconductors and earth-abundant catalysts. In: *Science*, 334, 2011, S. 645–648.
- Rögner, M. (Hrsg.): *Biohydrogen*, Berlin: Walter de Gruyter GmbH 2015.
- Rögner, M.: Metabolic engineering of cyanobacteria for the production of hydrogen from water. In: *Biochemical Society Transactions*, 41, 2013, S. 1254–1259.
- Rumpel, S./Sibel, J./Farès, C./Duan, J./Reijerse, E./Happe, T./Lubitz, W./Winkler, M.: Enhancing hydrogen production of microalgae by redirecting electrons from photosystem I to hydrogenase. In: *Energy & Environmental Science*, 7, 2014, S. 3296–3301.
- Sanz-Pérez, E./Murdoch, C./Didas, S./Jones, C.: Direct Capture of CO₂ from Ambient Air. In: *Chemical Reviews*, 116, 2016, S. 11840–11876.
- Schreier, M./Curvat, L./Giordano, F./Steier, L./Abate, A./Zakeeruddin, S./Luo, J./Mayer, M./Grätzel, M.: Efficient photosynthesis of carbon monoxide from CO₂ using perovskite photovoltaics. In: *Nature Communications*, 6, 2015, DOI:10.1038/ncomms8326.
- Schwander, T./Schada von Borzyskowski, L./Burgener, S./Cortina, N./Erb, T.: A synthetic pathway for the fixation of carbon dioxide in vitro. In: *Science*, 354, 2016, S. 900–904.
- Seitz, F.: Raw Material Change in the Chemical Industry and the Role of Biomass. In: Behrens, M./Datye, A. K. (Hrsg.): *Catalysis for the Conversion of Biomass and Its Derivatives*. URL: <http://edition-open-access.de/proceedings/2/>. Max Planck Institute for the History of Science 2013.
- Siemens (Hrsg.): „Grüner“ Wasserstoff bietet viele Perspektiven für eine nachhaltige Zukunft, 2015a. URL: <http://www.siemens.com/press/pool/de/feature/2014/corporate/2014-05-energiepark-mainz/bgi2014052216d.pdf> [Stand: 22.08.2017].

- Siemens: *Ideen für eine nachhaltige Zukunft: Der SILYZER öffnet Perspektiven*, 2015b. URL: <http://www.industry.siemens.com/topics/global/de/pemelektrolyseur/silyzer/Seiten/silyzer.aspx> [Stand: 22.08.2017].
- Siemens: *Künstliche Photosynthese – aus Kohlendioxid Rohstoffe gewinnen*, 2014. URL: <http://www.siemens.com/innovation/de/home/pictures-of-the-future/forschung-und-management/material-forschung-und-rohstoffe-co2tovalue.html> [Stand: 22.08.2017].
- Siemens: *Startschuss für weltgrößtes Elektrolysesystem in Mainz*, 2015c. URL: [http://www.siemens.com/press/de/feature/2014/corporate/2014-05-energie-park-mainz.php?content\[\]=CC&content\[\]=I](http://www.siemens.com/press/de/feature/2014/corporate/2014-05-energie-park-mainz.php?content[]=CC&content[]=I) [Stand: 22.08.2017].
- Sivula, K./van de Krol, R.: Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion. In: *Nature Reviews Materials*, 1:1510, 2016.
- The Royal Society of Chemistry: *Solar Fuels and Artificial Photosynthesis Science and innovation to change our future energy options*, 2012. URL: <http://www.rsc.org/globalassets/04-campaigning-outreach/policy/research-policy/global-challenges/solar-fuels-2012.pdf> [Stand: 10.08.2017].
- Torella, J. P. et al.: Efficient solar-to-fuels production from a hybrid microbial-water-splitting catalyst system. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112, 2015, S. 2337–2342.
- Turan, B./Becker, J./Urbain, F./Finger, F./Rau, U./Haas, S.: Upscaling of integrated photoelectrochemical water-splitting devices to large areas. In: *Nature Communications*, 7: 12681, 2016.
- Umena, Y./Kawakami, K./Shen, J. R./Kamiya, N.: Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9 Å. In: *Nature*, 473, 2011, S. 55–60.
- Ursua, A. et al.: Hydrogen Production From Water Electrolysis. In: Current Status and Future Trends. *Proceedings of the IEEE* 100, 2012, S. 410–426.
- U.S. Department of Energy: *Joint Center for Artificial Photosynthesis*. URL: http://science.energy.gov/~media/bes/pdf/hubs/JCAP_Renewal_Overview.pdf [Stand: 22.08.2017].
- Van de Krol, R./Parkinson, B. A.: Perspectives on the photoelectrochemical storage of solar energy. In: *MRS Energy & Sustainability*, 4, 2017.
- Walker, B./van Loocke, A./Bernacchi, C./Ort, D.: Metabolite Damage and Metabolite Damage Control in Plants. In: *Annual review of plant biology*, 67, 2016, S. 107–129.
- Wang, W./Wang, S./Ma, X./Gong, J.: Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. In: *Chemical Society Reviews*, 40, 2011, S. 3703–3727.
- Weber, E.R. et al.: Low-cost Harvesting of Solar Energy: the Future of Global Photovoltaics. In: *Green Photonics and Electronics*, G. Eisenstein and D. Bimberg (Hrsg.), Springer International, Heidelberg 2018.
- White, J./Baruch, M./Pander, J. et al: Light-Driven Heterogeneous Reduction of Carbon Dioxide: Photocatalysts and Photoelectrodes. In: *Chemical Reviews*, 115, 2015, S. 12888–12935.
- Yan et al.: Solar fuels photoanode materials discovery by integrating high-throughput theory and experiment. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114, 2017, S. 3040–3043.
- Yang, W.S. et al.: Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells. In: *Science*, 356, 2017, S. 6345.
- Yoshikawa, K. et al.: Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. In: *Nature Energy* 2, 2017, doi:10.1038/nenergy.2017.32.
- Zachäus, C. et al.: Photocurrent of BiVO₄ is limited by surface recombination, not surface catalysis. In: *Chemical Science*, 8, 2017, S. 3712–3719.
- Zeeman, M. und Schropp, R.E.I. Photovoltaic Solar Energy, In: *Comprehensive Renewable Energy*, Sayigh, A. (Hrsg.), Elsevier, Amsterdam, 2012.
- Zhu, X./Long, S./Ort, D.: Improving photosynthetic efficiency for greater yield. In: *Annual review of plant biology*, 61, 2010, S. 235–261.
- Zhu, D./Liu, J./Qiao, S.: Recent Advances in Inorganic Heterogeneous Electrocatalysts for Reduction of Carbon Dioxide. In: *Advanced Materials*, 28, 2016, S. 3423–3455.

Beteiligte Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler

Projektleitung

Prof. Dr. Matthias Beller	Leibniz-Institut für Katalyse e. V.
---------------------------	-------------------------------------

Arbeitsgruppe

Prof. Dr. Dr. h. c. Markus Antonietti	Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Prof. Dr. Peter Dabrock	Universität Erlangen-Nürnberg
Prof. Dr. Holger Dau	Freie Universität Berlin
Dr. Tobias J. Erb	Max-Planck-Institut für Terrestrische Mikrobiologie
Prof. Dr. Bärbel Friedrich	Stiftung Alfred Krupp Kolleg Greifswald
Prof. Dr. Michael Grätzel	EPFL Lausanne
Prof. Dr. Robert Huber	Max-Planck-Institut für Biochemie
Prof. Dr.-Ing. Rupert Klein	Freie Universität Berlin
Prof. Dr. Burkhard König	Universität Regensburg
Prof. Dr. Philipp Kurz	Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Prof. Dr. Dr. h. c. Wolfgang Lubitz	Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion
Prof. Dr. habil. Bernd Müller-Röber	Universität Potsdam
Prof. Dr. Hans Peter Peters	Forschungszentrum Jülich
Prof. Dr. habil. Alfred Pühler	Universität Bielefeld
Prof. Dr. Bernhard Rieger	Technische Universität München
Prof. Dr. Matthias Rögner	Ruhr-Universität Bochum
Prof. Dr. Dr. h. c. mult. Rudolf K. Thauer	Max-Planck-Institut für Terrestrische Mikrobiologie
Prof. Dr. Roel van de Krol	Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH
Prof. Dr. Elizabeth von Hauff	Vrije Universiteit Amsterdam
Prof. Dr. Eicke Weber	Berkeley Education Alliance for Research Singapore

Interviews mit Experten aus der Industrie

Zur Diskussion der Herausforderungen aus Sicht der Industrie wurden mit folgenden Gesprächspartnern Telefoninterviews geführt:

Dr. Lars-Eric Gärtner	Linde Group
Dr. Christoph Gürtler	Covestro AG
Prof. Dr. Maximilian Fleischer	Siemens AG
Dr. Günter Schmid	Siemens AG
Dr. Thomas Haas	Evonik Creavis GmbH
Dr. Martin Vollmer	Clariant International Ltd
Prof. Richard W. Fischer	TUM & Clariant Produkte (Deutschland) GmbH

Die Auswertung der Interviews erfolgte in anonymisierter Form.

Review

Prof. Dr. Armin Grunwald	Karlsruher Institut für Technologie
Prof. Dr. Sophia Haussener	École polytechnique fédérale de Lausanne
Prof. Dr. Wolfram Jägermann	Technische Universität Darmstadt
Dr. Rainer Janssen	WIP Renewable Energies
Prof. Dr. Erwin Reisner	University of Cambridge (UK)
Prof. Dr. Robert Schlögl	Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Prof. Dr. Andreas Schmid	Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung UFZ

Projektkoordination

PD Dr. Marc-Denis Weitze	acatech Geschäftsstelle
--------------------------	-------------------------

Weitere Beteiligte

Dr. Johannes Fritsch	Leopoldina
Dr. Elke Witt	Leopoldina

Redaktionsgruppe

Der Text dieser Stellungnahme wurde von einer Redaktionsgruppe verfasst, der folgende AG-Mitglieder angehörten: Matthias Beller, Holger Dau, Tobias Erb, Bärbel Friedrich, Philipp Kurz, unter Mitwirkung von Roel van de Krol und Projektkoordinator Marc-Denis Weitze.

Projektlaufzeit

01/2016–03/2018

Anhang

Workshop der Akademienarbeitsgruppe Generalverwaltung der Max-Planck-Gesellschaft München

Programm

9. Mai 2016

Name	Institution	Thema
M. Beller	Leibniz-Institut für Katalyse e. V.	Begrüßung, Einführung
N. Lewis [per Telefon]	California Institute of Technology / JCAP	Artificial Photosynthesis Approaches: Highlights and Recent Developments at JCAP
M. Grätzel	EPFL Lausanne	Mesoscopic Photosystems for the Generation of Fuels from Sunlight
A. Hagfeldt	EPFL Lausanne	The Versatility of Mesoscopic Solar Cells
E. v. Hauff	Vrije Universiteit Amsterdam	Organic Photovoltaics: State of the Art and Outlook

10. Mai 2016

R. Thauer	MPI Terrestrische Mikrobiologie	Künstliche Photosynthese mit CO als Zwischenprodukt
B. Rieger	Technische Universität München	(Photo-)katalytische CO ₂ -Umwandlung zu Werk- und Wertstoffen
A. Thiessenhusen	Evonik Creavis GmbH	Künstliche Photosynthese in der industriellen, chemischen Anwendung
B. Kaiser	TU Darmstadt	Siliziumbasierte Dünnschicht-Tandem- und Tripsolarzellen für die photoelektrochemische Wasserspaltung
A. Sizmann	Bauhaus Luftfahrt e. V.	Synthetische Kraftstoffe aus solar-thermochemischer Umwandlung
K. Brinkert	Advanced Concepts Team, ESA	Photoelektrokatalyse: Solare Wasserspaltung und Wasserstoffproduktion in der Schwerelosigkeit
P. Dabrock	Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg	Zur Fragilität öffentlichen Vertrauens in die Wissenschaft: Folgerungen für die ethischen und gesellschaftlichen Debatten zur Künstlichen Photosynthese
H. P. Peters	Forschungszentrum Jülich GmbH	Wissenschaftskommunikation und Künstliche Photosynthese
M. Beller		Schlusswort

Ausgewählte Publikationen der Schriftenreihe zur wissenschaftsbasierten Politikberatung

Sektorkopplung – Optionen für die nächste Phase der Energiewende (2017)

Promotion im Umbruch (2017)

Social Media und digitale Wissenschaftskommunikation. Analyse und Empfehlungen zum Umgang mit Chancen und Risiken in der Demokratie (2017)

Das Energiesystem resilient gestalten. Maßnahmen für eine gesicherte Versorgung (2017)

Verbraucherpolitik für die Energiewende (2017)

Rohstoffe für die Energiewende. Wege zu einer sicheren und nachhaltigen Versorgung (2017)

Additive Fertigung (2016)

Wissenschaftliche und gesellschaftspolitische Bedeutung bevölkerungsweiter Längsschnittstudien (2016)

Staatsschulden: Ursachen, Wirkungen und Grenzen (2015)

Mit Energieszenarien gut beraten – Anforderungen an wissenschaftliche Politikberatung (2015)

Flexibilitätskonzepte für die Stromversorgung 2050 (2015)

Zur Gesundheitsversorgung von Asylsuchenden (2015)

Chancen und Grenzen des genome editing (2015)

Medizinische Versorgung im Alter – Welche Evidenz brauchen wir? (2015)

Public Health in Deutschland: Strukturen, Entwicklungen und globale Herausforderungen (2015)

Perspektiven der Quantentechnologien (2015)

Akademien nehmen Stellung zu Fortschritten der molekularen Züchtung und zum erwogenen nationalen Anbauverbot gentechnisch veränderter Pflanzen (2015)

Die Energiewende europäisch integrieren – Neue Gestaltungsmöglichkeiten für die gemeinsame Energie- und Klimapolitik (2015)

Palliativversorgung in Deutschland – Perspektiven für Praxis und Forschung (2015)

Individualisierte Medizin – Voraussetzungen und Konsequenzen (2014)

Akademien fordern Konsequenzen aus der Ebolavirus-Epidemie (2014)

Frühkindliche Sozialisation – Biologische, psychologische, linguistische, soziologische und ökonomische Perspektiven (2014)

Alle Publikationen der Schriftenreihe sind auf den Internetseiten der Akademien als kostenfreies pdf-Dokument verfügbar.

Deutsche Akademie der Naturforscher
Leopoldina e. V.
Nationale Akademie der Wissenschaften

acatech – Deutsche Akademie
der Technikwissenschaften e. V.

Union der deutschen Akademien
der Wissenschaften e. V.

Jägerberg 1
06108 Halle (Saale)
Tel.: (0345) 472 39-867
Fax: (0345) 472 39-839
E-Mail: politikberatung@leopoldina.org

Karolinenplatz 4
80333 München
Tel.: (089) 52 03 09-0
Fax: (089) 52 03 09-900
E-Mail: info@acatech.de

Geschwister-Scholl-Straße 2
55131 Mainz
Tel.: (06131) 218528-10
Fax: (06131) 218528-11
E-Mail: info@akademienunion.de

Berliner Büro:
Reinhardtstraße 14
10117 Berlin

Hauptstadtbüro:
Pariser Platz 4a
10117 Berlin

Berliner Büro:
Jägerstraße 22/23
10117 Berlin

Die Nationale Akademie der Wissenschaften Leopoldina, acatech – Deutsche Akademie der Technikwissenschaften und die Union der deutschen Akademien der Wissenschaften unterstützen Politik und Gesellschaft unabhängig und wissenschaftsbasiert bei der Beantwortung von Zukunftsfragen zu aktuellen Themen. Die Akademiemitglieder und weitere Experten sind hervorragende Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler aus dem In- und Ausland. In interdisziplinären Arbeitsgruppen erarbeiten sie Stellungnahmen, die nach externer Begutachtung vom Ständigen Ausschuss der Nationalen Akademie der Wissenschaften Leopoldina verabschiedet und anschließend in der *Schriftenreihe zur wissenschaftsbasierten Politikberatung* veröffentlicht werden.

Schriftenreihe zur wissenschaftsbasierten Politikberatung

ISBN: 978-3-8047-3644-3