

NEUE ENERGIEN 2020

Publizierbarer Endbericht

Programmsteuerung:

Klima- und Energiefonds

Programmabwicklung:

Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

Endbericht

erstellt am

23/05/2016

Projekttitle: Solarer Wasserstoff

Projektnummer: 834430

Neue Energien 2020 - 5. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Ausschreibung	5. Ausschreibung NEUE ENERGIEN 2020
Projektstart	01/10/2012
Projektende	31/03/2016
Gesamtprojektdauer (in Monaten)	42 Monate
ProjektnehmerIn (Institution)	Univ.-Prof. Dr. Peter Brüggeller (Universität Innsbruck)
AnsprechpartnerIn	Univ.-Prof. Dr. Peter Brüggeller
Postadresse	Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie, Centrum für Chemie und Biomedizin Universität Innsbruck Innrain 80-82 A-6020 Innsbruck
Telefon	0043 (0)512 507 57006
Fax	0043 (0)512 507 57099
E-mail	Peter.Brueggeller@uibk.ac.at
Website	https://www.uibk.ac.at/aatc/mitarbeiter/bru/

Solarer Wasserstoff

Sonnenlichtinduzierte Wasserstoffproduktion aus Wasser durch homogene Katalyse

AutorInnen:

Univ.-Prof. Dr. Peter Brüggeller, Mag. Christof Strabler

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis	4
2	Einleitung	5
3	Inhaltliche Darstellung	8
4	Ergebnisse und Schlussfolgerungen	15
5	Ausblick und Empfehlungen	18
6	Literaturverzeichnis	19
7	Anhang	20
8	Kontaktdaten	21

2 Einleitung

Energie- und Klimawandel sind heutzutage zwei Interessensgebiete, die sich Wissenschaftler¹, Ingenieure² und die Gesellschaft teilen. Zweifellos ist Energie ein Thema, welches auch auf politischer Ebene immer mehr in den Mittelpunkt rückt und eine wichtige Angelegenheit darstellt, die es zu klären gilt³.

Mit den Geschehnissen der letzten Jahre, speziell durch die tragischen Ereignisse in Fukushima Daiichi wird die Dringlichkeit des Umstieges auf erneuerbare Energien bewusst. V. Balzani zitiert in seinem Artikel G. Ciamician: "... Nature is not in hurry and mankind is.",⁴ was auch J. Anderson von der Harvard University so sieht. Dieser hat festgestellt, dass die momentane CO₂-Konzentration in unserer Atmosphäre eine ausreichend starke Erwärmung zur Folge hat, um die arktische Sommereisdecke in den nächsten zwei Jahrzehnten schmelzen zu lassen.⁵ Die daraus resultierenden Folgen wären enorm.

Um dem ständig wachsenden Energiebedarf gerecht zu werden, ist die Sonne als alternative Energiequelle die eleganteste und interessanteste Lösung. Der erfolgversprechendste Ansatz, um Sonnenlicht in speicherbare Energie umzuwandeln, ist die Produktion von H₂ und O₂ durch Wasserspaltung⁶. Der elementare Wasserstoff stellt dabei einen idealen Brennstoff⁷ dar, der in Kombination mit O₂ in einer Brennstoffzelle in elektrische Energie umgewandelt werden kann, wobei nur Wasser als „Abfallprodukt“ anfällt, jedoch keine gesundheitsschädlichen Schadstoffe, wie bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen entstehen.

Das große Problem der "Wasserstoffwirtschaft" liegt darin, dass Wasserstoff nicht in molekularer Form auf der Erde existiert und somit aus wasserstoffreichen Rohstoffen erzeugt werden muss. Wasserstoff kann nur so „grün“ sein, wie die Rohstoffe, die für seine Produktion verwendet werden.

Eine wirklich saubere Wasserstoffnutzung kann also nur ermöglicht werden, wenn erneuerbare Energiequellen zur Wasserstoffproduktion genutzt werden, was nur durch photolytische Wasserspaltung erreicht werden kann. Unser Ansatz ist es, Licht-Absorption und „excited-state“ Elektronen-Übertragungen zu nutzen, um Oxidations- und Reduktions-äquivalente für die Brennstoffherstellung zu erzeugen⁸. Das ideale Photosynthesesystem besteht aus vier charakteristischen Teilen (siehe Abb. 3):⁹

- Einer Antenne für die Lichtabsorption
- Einem Reaktionszentrum für die Ladungstrennung (D-P-A, Donor - Photoaktives Zentrum - Akzeptor)
- Einem Katalysator als Eins-zu-Multielektron Interface zwischen der Ladungstrennung und dem Substrat
- Einer Membran, um die physikalische Separation der Produkte zu gewährleisten

Ziel dieses Projekts ist, die solare Wasserspaltung zur Erzeugung von Wasserstoff effizienter und kostengünstiger zu gestalten. Dabei sollen die TON (turnover numbers) erhöht und günstigere Metalle verwendet werden. Der Übergang von Ruthenium und Osmium zu kostengünstigem Kupfer ist ein

koordinationschemisches Problem und soll intensiv untersucht werden. Dies könnte neue und interessante Chromophore zur Folge haben.

Im ersten Schwerpunkt dieses Projektes wurden intramolekulare Systeme entwickelt und auf ihre Eignung als Katalysatorensystem getestet. Der intramolekulare Ansatz beschreibt ein System, das beide aktiven Zentren in einem Molekül zusammenfasst. Dabei wurde das Molekül $[\text{Os}(\text{bpy})_2\text{dppcbPd}(\text{dppm})](\text{PF}_6)_4$ getestet. Mit diesem sogenannten Dyad konnte die Stabilität solcher Systeme enorm gesteigert werden und es konnten Wasserstoffproduktionen von bis zu einer TON Zahl (turn over number) von 243 erreicht werden. Die Stabilität dieses Systems erreichte Spitzenwerte von bis zu 1412 h, welches für einen solchen Katalysator unglaublich lang ist. Mit Hilfe von technisch aufwendigen photophysikalischen sowie elektrochemischen Untersuchungen konnte auch die Elektronenübertragung genau bestimmt werden, welche für weitere Untersuchungen essentiell ist.

Im Schwerpunkt der Kupferchromophore wurde der bemerkenswerteste Fortschritt erreicht. Dabei waren in der Zeit der Antragsstellung keinerlei aktive Systeme bekannt. Nun sind die ersten aktiven Systeme bekannt geworden und unsere Ergebnisse, die in diesem Projekt erreicht wurden, können mit den bereits veröffentlichten Ergebnissen mithalten.

Mit dem System von Kupferchromophoren und Wasser reduzierenden Katalysatoren aus Cobalt konnten TON Zahlen von bis zu 1187 erreicht werden. Ein vergleichbares System aus der Literatur produzierte bei ähnlichen Bedingungen nur Werte von bis zu 200. Dabei ist auch noch besonders zu betonen, dass dieses System bei einem neutralen pH-Wert von 7,0 aktiv ist, was für einen zukünftigen grünen Wasserstoff besonders wichtig ist.

Ein weiteres System mit Eisenkatalysatoren und den Kupferchromophoren konnte sogar Ergebnisse mit bis zu TON Werten von 1542 erzielen. Ähnliche Werte wurden auch in der Literatur erhalten (1330). Jedoch war die Stabilität unseres Kupferchromophores abermals besser und ist für eine Modifikation noch besser geeignet. Bei diesem System ist die Stabilität des Eisenkatalysators ein großes Problem. Mit einer Erhöhung der Konzentration oder der Stabilität dieses Katalysators können bestimmt noch bessere Ergebnisse erzielt werden.

Ein weiterer Schwerpunkt sind Nanopartikel. Um noch höhere Wasserstoffproduktionen zu erzielen, wurden Palladium basierende Nanopartikel als Katalysator verwendet. Diese Nanopartikel wurden mit Erfolg zuerst mit teuren Chromophorensystemen (Iridium basierenden) und später mit günstigen Chromophorensystemen (organische Farbstoffe) getestet. Dabei wurden außergewöhnliche Werte erreicht und je nach Berechnungsart TON Werte von bis zu 600.000 erreicht (Rechnungsart ist in der Literatur stark verbreitet). Eine realistischere Zahl ist jedoch 40.000 was jedoch immer noch äußerst bemerkenswert ist. Die erwähnten Schwerpunkte entsprechen dem Ausschreibungsschwerpunkt 3 dieses Programms.

Bei den verwendeten Methoden sind vor allem photophysikalische Bestimmungen zu erwähnen. Die Untersuchungen der Elektronenübertragungen zwischen verschiedenen aktiven Zentren (Metallkationen) in verschiedenen Systemen (intramolekular und intermolekular) lassen einen tieferen und genaueren Blick in diese Materie zu. Dabei sind diese Ergebnisse besonders wichtig, damit nun frühzeitig erkannt wird, ob ein System (sehr) aktiv oder stabil ist. Diese Ergebnisse sollten mit theoretischen Berechnungen kombiniert werden, damit noch eine genauere Vorhersage getätigt werden kann. Weiters ist es sogar gelungen, katalytisch aktive Spezies durch Einsatz der Einkristallröntgenstrukturanalyse eindeutig zu

charakterisieren. Auch elektrochemische Methoden haben sich als äußerst hilfreich herausgestellt, um die katalytische Aktivität zu verstehen.

Der Aufbau der Arbeit ist am einfachsten anhand eines Gantt-Diagramms zu erkennen:

AP 1																																																											
												AP 2																																															
																								AP 3																																			
																																				AP 4												AP 4											
																																				Auslandsaufenthalt																							
10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3																		
2012			2013									2014									2015									2016																													

Erläuterung der Arbeitspakete:

Arbeitspaket 1

In diesem Arbeitspaket wurden die intramolekularen Os-Pd Komplexe synthetisiert, komplett charakterisiert und auf ihre Eignung für die sonnenlichtinduzierte Wasserstoffproduktion getestet.

Arbeitspaket 2

Zuerst wurden in diesem Arbeitspaket Os-Ni Systeme synthetisiert und mit diesen Komplexen Bestrahlungsversuche durchgeführt. Da diese Bestrahlungsversuche jedoch wenig erfolgreich waren, wurden Pd-NP mit verschiedenen Chromophoren getestet.

Arbeitspaket 3

In diesem Arbeitspaket wurden verschiedene Kupferchromophore hergestellt und charakterisiert. Mit diesen Chromophoren wurden Bestrahlungsversuche mit bekannten Katalysatoren durchgeführt.

Arbeitspaket 4

Mit den bereits zuvor getesteten und synthetisierten Komplexen wurden verschiedene Bedingungen getestet, damit die optimalen Parameter herausgefunden werden können. Diese Parameter sind: verschiedene Lampensysteme, verschiedene sakrifizelle Donoren, verschiedene Konzentrationen und verschiedene Lösungszusammensetzungen (Verhältnisse sowie Lösungsmittel).

Auslandsaufenthalt

Während des Auslandsaufenthaltes wurden die ganzen photophysikalischen und elektrochemischen Untersuchungen durchgeführt. Mit diesen Methoden kann der Elektronenübergang solcher Systeme erläutert werden.

3 Inhaltliche Darstellung

Intramolekularer Ansatz mit OsPd

Zunächst beschäftigte sich das Forschungsteam mit der Synthese verschiedener intramolekularer Systeme. Dabei wurden die besten wasserstoffproduzierenden Ergebnisse mit $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{dppcb})\text{Pd}(\text{dppm})](\text{PF}_6)_4$ erreicht (OsPd). Dieser Komplex ist in Abbildung 1 ersichtlich. Verschiedene Modifikationen wie zum Beispiel der Austausch des Liganden dppm (bis-diphenylphospanylmethan) durch verschiedene stickstoffhaltige Liganden wie zum Beispiel 2,2'-bipyridin oder anionische Liganden wie Chloride oder Bromide besitzen eine niedrigere Aktivität. Ein Austausch des Metallzentrums (Palladium) mit dem 5d-Metall Platin verringerte die Aktivität enorm und es konnten nur geringe Spuren von Wasserstoff detektiert werden. Dabei erweist sich die Starrheit des Platin Metalles als ungünstig, da die benötigte Konformationsänderung zwischen den beiden Oxidationsstufen (+2 und elementar) nicht zustande kommt und somit eine günstige Annäherung des Protons an das Metall verhindert wird.

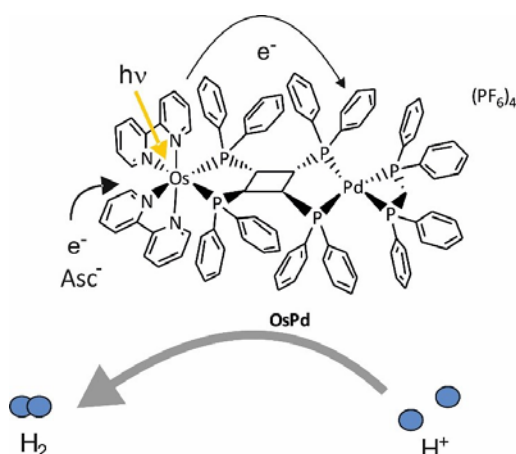


Abbildung 1: $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{dppcb})\text{Pd}(\text{dppm})](\text{PF}_6)_4$ als Dyad System in einem intramolekularen Ansatz; das Os(II) Zentrum interagiert mit dem Sonnenlicht und transferiert zwei Elektronen zum Pd(II) Zentrum; dieses wird reduziert und oxidiert sich selbst wieder unter der Herstellung von elementarem Wasserstoff; der Chromophor (Os(II)) wird mittels dem sacrificiellen Donor (Vitamin C) regeneriert; Vitamin C wird dabei zerstört und verbraucht

Mit verschiedenen Bestrahlungsquellen kann die Stabilität sowie die Aktivität erhöht oder erniedrigt werden. Mit einer Hg-Mitteldruckdampflampe erreichten wir die höchste Aktivität mit einer TON Zahl von 267 und eine Stabilität von insgesamt 243 h. Die Stabilität kann extrem gesteigert werden, indem verschiedene Cut-Off Filter verwendet werden. Diese Cut-Off Filtersysteme schneiden einen Teil des Lichtspektrums (UV-Strahlung) ab. Diese UV-Strahlung kann zu Nebenreaktionen führen. Mithilfe eines Cut-Off Filters von 395 nm konnte die Stabilität verfünffacht werden (1412 h), jedoch konnte die Aktivität des Systems nicht gehalten werden und die Wasserstoffproduktion lag bei einer TON Zahl von 113.

Mithilfe von photophysikalischen sowie elektrochemischen Untersuchungen wurde der Elektronentransfer vom Chromophor (Osmium) zum Wasser reduzierenden Katalysators (Palladium) bestimmt. Dabei mussten zuerst die homodimetallischen Komplexe hergestellt werden (Abb. 2).

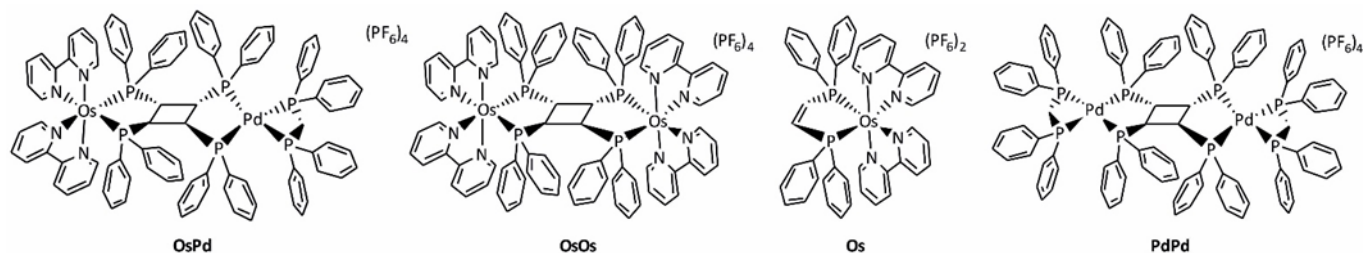


Abbildung 2: Homometallische Komplexe für die photophysikalischen und elektrochemischen Untersuchungen des katalytisch aktiven Systems (OsPd); für den Chromophor wurden die beiden Osmium haltigen Komplexe $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{dppcb})\text{Os}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_4$ und $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{cis-dppen})](\text{PF}_6)_2$ hergestellt, für den Wasser reduzierenden Teil wurde der homodimetallische Komplex $[\text{Pd}(\text{dppm})(\text{dppcb})\text{Pd}(\text{dppm})](\text{PF}_6)_4$ hergestellt

Als erstes wurden UV-Vis Spektren dieser Komponenten alleine (OsOs, Os, PdPd und OsPd) sowie der Kombinationen (OsOs+PdPd und Os+PdPd) gemessen. Dabei ist ersichtlich, dass sich die Kombinationen aus OsOs und PdPd bzw. Os und PdPd deutlich zur Messung von OsPd unterscheiden. Somit kann eine Interaktion zwischen den beiden Metallen angenommen werden (siehe Abb. 3). Aufgrund der photophysikalischen Messungen, speziell der Lumineszenz und der Quantenausbeuten konnte ein Energietransfer vom Osmiumzentrum zum Palladiumzentrum analysiert werden. Mithilfe dieser photophysikalischen Messungen kombiniert mit den elektrochemischen Messungen konnten die verschiedenen Energieniveaus der Grundzustände und der angeregten Zustände im Dyad-System (OsPd) ermittelt werden. Mithilfe dieser Energieniveaus konnten die beiden reinen Energieübertragungen (Förster- und Dextermechanismus)¹⁰ ausgeschlossen werden. Die einzige mögliche Energieübertragung, die plausibel erklärt werden kann, ist der photoinduzierte Elektronenübertrag. Dieser Elektronenübertrag initiiert eine Ladungstrennung (Oxidation des Chromophors und Reduktion des Katalysators) welcher für eine erfolgreiche Wasserstoffproduktion notwendig ist.

Mithilfe der photophysikalischen und elektrochemischen Messungen konnte ein Elektronenübertrag vom Chromophor (Osmium Metallzentrum) zum Wasser reduzierenden Katalysator (Palladium Metallzentrum) bestimmt werden. Zudem wurde das Quenchverhalten des Chromophors untersucht und ein möglicher katalytischer Zusammenhang dargestellt.

Prinzipiell sind zwei verschiedene Elektronenübertragungen in solch einem System möglich. Der erste Mechanismus ist das reduktive Quenchen. Dabei wird der angeregte Zustand des Metallzentrums (Osmium) zuerst mit dem sakrifiziellen Donor (Ascorbinsäure) reduziert und dieser transferiert das Elektron zum Palladium Zentrum. Dieser Zyklus muss zwei Mal ablaufen, damit das Palladiumzentrum von der Oxidationsstufe 2 zur Oxidationsstufe 0 reduziert wird ($\text{Os}^3 \rightarrow \text{Os}^1 \rightarrow \text{Os}^2 \rightarrow \text{Os}^3$ in Abb. 4).

Diese zweistufige Reduktion ist besonders wichtig, damit die Protonen des Wassers zum elementaren Wasserstoff reduziert werden können. Ein weiterer möglicher Mechanismus ist das oxidative Quenchen ($\text{Os}^3 \rightarrow \text{Os}^4 \rightarrow \text{Os}^5 \rightarrow \text{Os}^3$ in Abb. 4). Dabei transferiert der angeregte Zustand des Osmium Metallzentrums zuerst das Elektron zum Wasser reduzierenden Katalysator, der wiederum

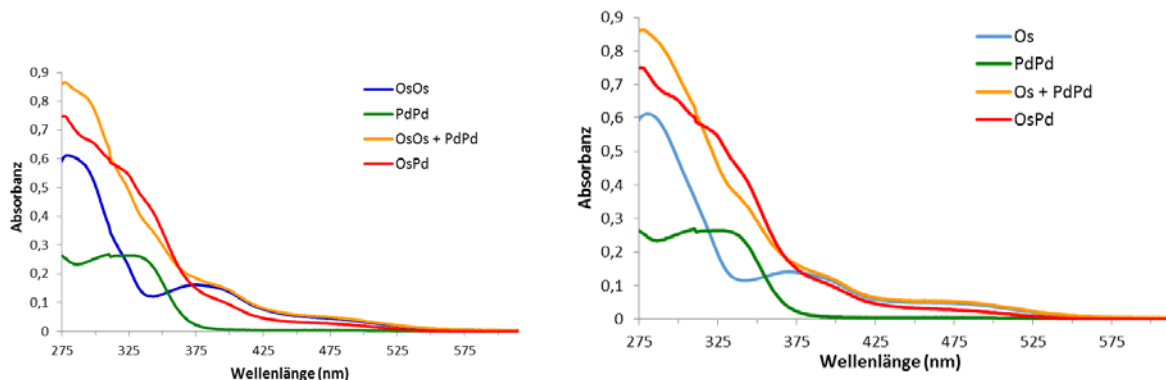


Abbildung 3: UV-Vis Spektren der wichtigen Komponenten, die blaue Linie beschreibt das UV-Vis Spektrum des Chromophors (OsOs im linken Bild und Os im rechten Bild), die grüne Linie repräsentiert das UV-Vis Spektrum des Wasser reduzierenden Katalysators und die weiteren wichtigeren Spektren sind die unterschiedlichen Spektren (orange für die Mischung aus OsOs(Os) und PdPd und die rote Linie = OsPd); da sich diese beiden Spektren signifikant unterscheiden, kann von einem Einfluss der Metallzentren gegeneinander ausgegangen werden

nach zweimaligem Elektronentransport den elementaren Wasserstoff produziert und der Chromophor wird im Nachhinein vom sakrifiziellen Donor regeneriert. Ein weiterer möglicher Reaktionsmechanismus ist die Kombination vom reduktiven und oxidativen Quenchen in dieser Reihenfolge. Eine genauere Darstellung dieses Reaktionsmechanismus ist in Abb. 4 dargestellt.

Intermolekularer Ansatz mit Nanopartikeln als Wasser reduzierenden Katalysator

Aufgrund von neuesten Erkenntnissen in der Wissenschaft konnte herausgefunden werden, dass sogenannte Nanopartikel (sehr kleine unlösliche Teilchen) die positiven Eigenschaften der zwei verschiedenen Katalyseschiene (homogen und heterogen) kombinieren können. Die heterogene Katalyse besticht dabei mit einer sehr hohen Stabilität wohingegen die homogenen Katalysatoren meist aktiver sind.

Dabei stellten sich Pd-Nanopartikel, die normalerweise für die Hydrierung von Nitrilen verwendet werden auch als ein sehr geeigneter Wasser reduzierender Katalysator heraus. Dabei wurden verschiedene Chromophore wie zum Beispiel ein Eosin Y^{11,12} als organischer Chromophor und Metallkomplexe verwendet. Eine weitere Besonderheit dieser Nanopartikel ist die Möglichkeit diese in reinem Wasser zu suspendieren. Dabei wird kein organisches Lösungsmittel mehr benötigt und aufgrund dessen ist ein weiterer wichtiger Schritt für eine Implementierung in die Energiewirtschaft getan. Da zurzeit ebenfalls nur der reduktive Schritt der künstlichen Photosynthese beschrieben wird, wird ebenfalls noch ein sakrifizieller Donor benötigt. Als sakrifizieller Donor wird hierbei TEA (Triethylamin) verwendet.

Die Nanopartikel sind aufgebaut aus verschiedenen Palladiumzentren, die mit zwei Bipyridinen komplexiert sind und in ein Polyglycolsystem eingebaut sind. Diese Polyglycoleinheiten sind besonders günstig, da sie aus natürlichen Quellen aufgebaut sind. Aufgrund des viel geringeren Palladiumgehaltes könnte dieser Katalysator auch bereits mit einer TON von ca. 100000 eingesetzt werden. Der Aufbau ist in Abb. 5 dargestellt.

Neue Energien 2020 - 5. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

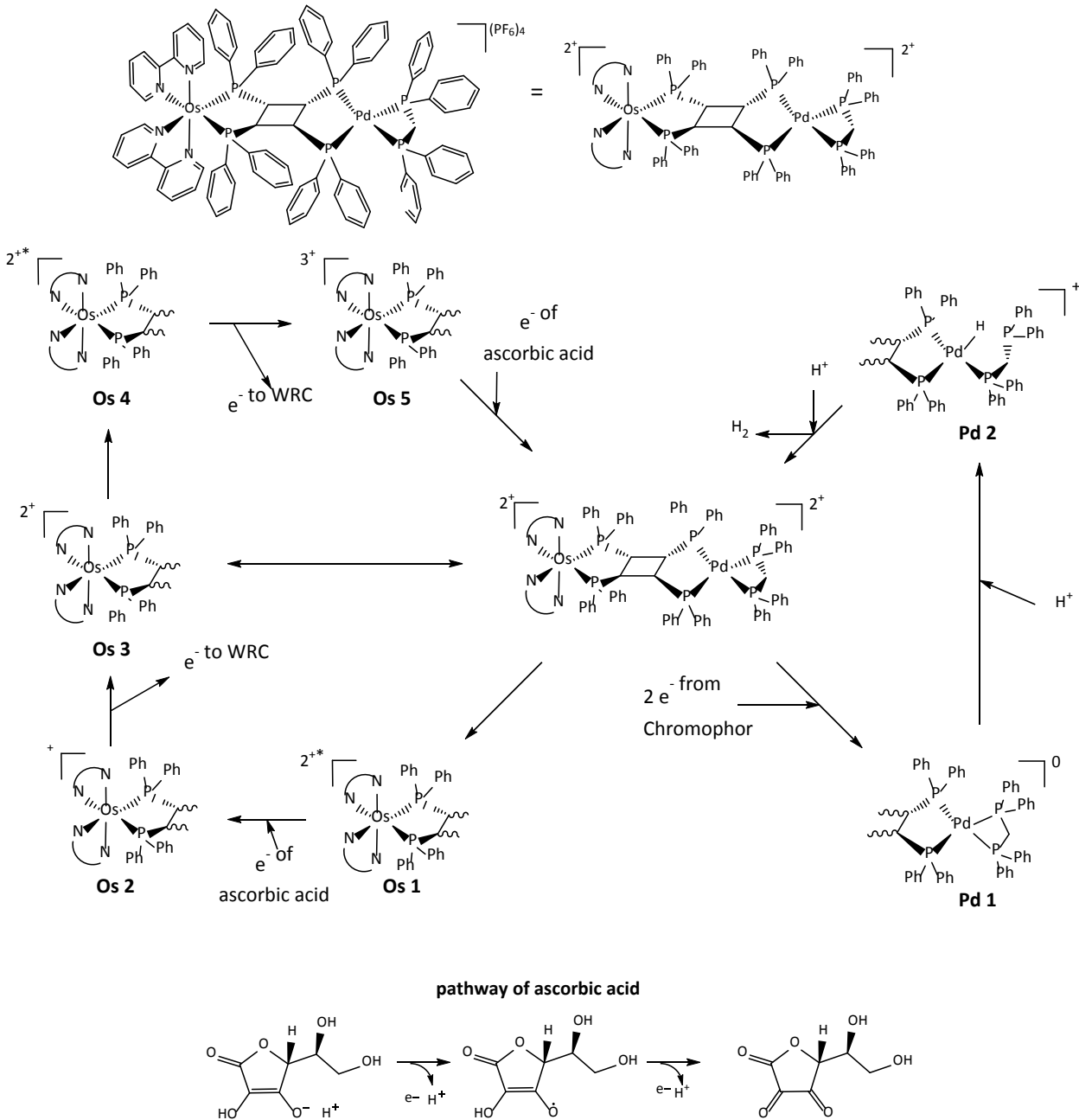


Abbildung 4: Reaktionsmechanismus im katalytischen System OsPd, dabei wird das reduktive Quenchen ($Os_3 \rightarrow Os_1 \rightarrow Os_2 \rightarrow Os_3$) sowie das oxidative Quenchen ($Os_3 \rightarrow Os_4 \rightarrow Os_5 \rightarrow Os_3$) und die Reduktion der Protonen zum elementaren Wasserstoff ($Pd_1 \rightarrow Pd_2$) beschrieben

Zuerst wurden diese Nanopartikel mit dem Iridiumbasierenden Chromophor $Ir(bpy)(ppy)_2PF_6^{13}$ getestet, dabei konnte eine erste Aktivität festgestellt werden. Da das Chromophorensystem in diesem Aufbau das „schwächste“ Glied ist, wurde nach einer Bestrahlungszeit von 3 h nochmals ein Chromophor dazugegeben, dabei konnte die Produktion des Systems wiederhergestellt werden (siehe Abb. 6).

Mithilfe des Iridiumchromophores konnte eine Wasserstoffproduktion von bis zu einer TON Nummer von 1100 erreicht werden. Das optimale Verhältnis zwischen dem Chromophor und dem Wasser reduzierenden Katalysators liegt bei 9:1.

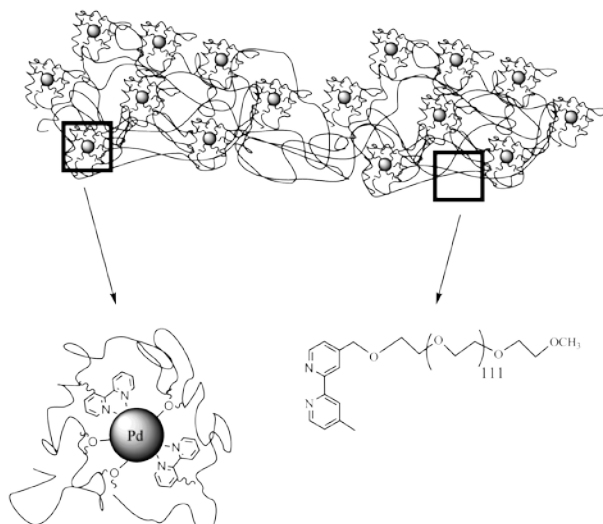


Abbildung 5: Aufbau der Pd basierenden Nanopartikel; das Pd(0) ist modifiziert mit zwei Bipyridingruppen die selbst in das Polyglycol eingebettet sind, zudem koordinieren die Sauerstoffatome der Polyglycoleinheiten ebenfalls mit dem Palladium und somit wird die Stabilität nochmals erhöht

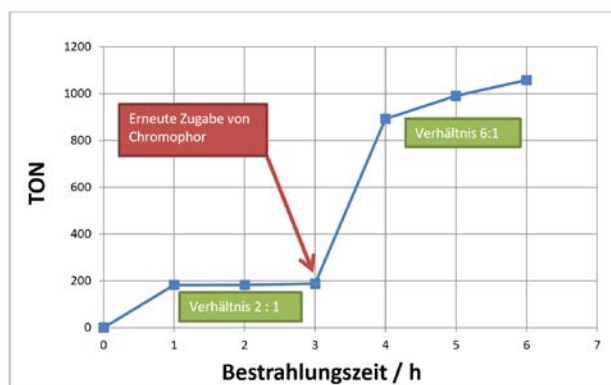


Abbildung 6: Bestrahlungssystem mit den Pd-Nanopartikeln und Ir(bpy)(ppy)₂PF₆ als Chromophor, der Pd-NP ist wesentlich stabiler und somit wurde nach 3 h nochmals ein Chromophor dazugegeben

Danach wurde das System mit einem heteroleptischen Kupferchromophor bestrahlt. Dieser Kupferchomplex [Cu(Xantphos)(Bathocuproin)](PF₆)¹⁴⁻¹⁷ wurde bereits bei mehreren Systemen erfolgreich verwendet. Jedoch konnte die Kombination aus diesem Chromophor mit den Pd-NP keinen Wasserstoff produzieren. Das Problem an diesem System ist der Phosphanligand beim Kupferchromophor. Dieser Kupferchromophor ist unter den Bestrahlungsbedingungen etwas instabil und es entsteht der homoleptische [Cu(batho)₂]⁺ Komplex und zum Teil der freie Phosphanligand. Dieser Phosphanligand (weicher Donorligand) reagiert mit dem sehr weichen Palladiummetallzentrum zu einem

sehr stabilen Komplex der für eine weitere Reaktion nicht zur Verfügung steht. Somit ist diese Kombination für eine erfolgreiche Protonenreduktion nicht geeignet.

Ein weiterer kostengünstiger Chromophor wurde getestet und es handelt sich dabei um den rein organischen Farbstoff Eosin Y. Zuerst wurden die Bestrahlungsbedingungen (kontinuierlich gegen diskontinuierlich) getestet. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass eine kontinuierliche Bestrahlung zu einer Erhöhung der Produktion führt. Bei einer diskontinuierlichen Bestrahlung wird der Zyklus unterbrochen und nach jedem Stopp benötigt das System einige Zeit um wieder die höchste Produktivität zu erreichen (siehe Abb. 7). Dabei zeigt dieses System bereits eine größere Aktivität als das wesentlich teurere System mit einem Iridiumkomplex als Chromophor.

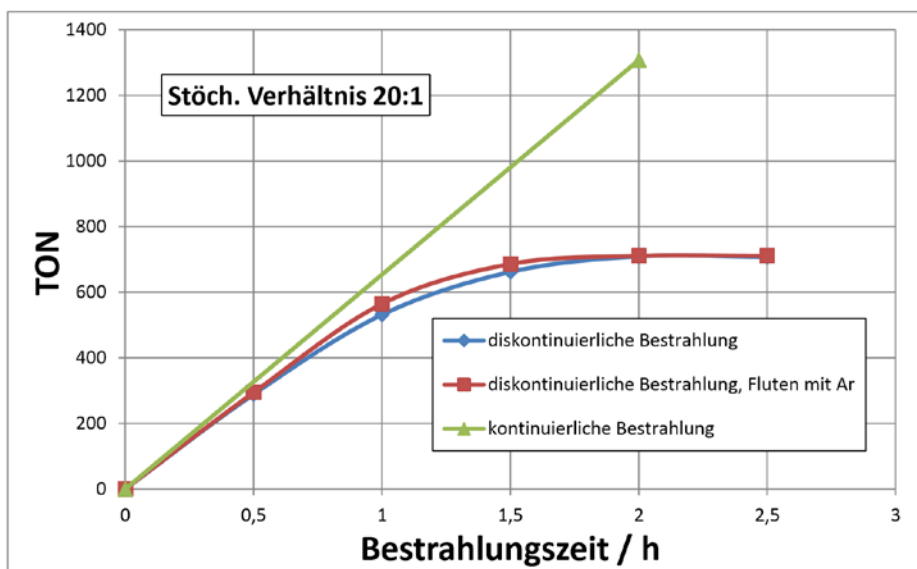


Abbildung 7: Bestrahlungssystem mit den Pd-Nanopartikeln und Eosin Y als Chromophor

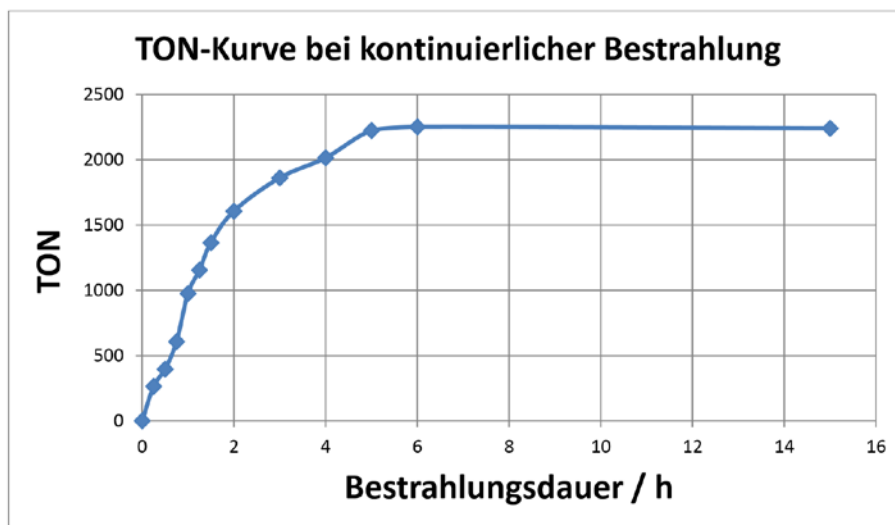


Abbildung 8: Bestrahlungssystem mit den Pd-Nanopartikeln und Eosin Y als Chromophor

Danach wurde das Verhältnis noch etwas verändert von einem Verhältnis von 20:1 (Chromophor: WRK) zu einem Verhältnis von 50:1 und dabei die Aktivität beobachtet (siehe Abb. 8). Dabei konnte eine TON Zahl von bis zu 2250 erreicht werden. Diese Berechnungen beziehen sich jeweils auf die eingesetzte Menge an Pd im Nanopartikel. Verschiedene Kalkulationen in der Literatur beziehen sich jedoch auf ein Nanopartikel. Wird diese Berechnungsvariante ebenfalls verwendet, konnten TON Werte von bis zu 600.000 erreicht werden. Jedoch können solche Werte nicht mehr mit den homogenen Katalysatoren verglichen werden und sind zudem nicht zielführend, da in einem Nanopartikel mehrere Palladiumzentren aktiv sind.

4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Sehr interessante Erkenntnisse wurden im Bereich der Kupferchromophore erzielt. Kupferchromophore können ähnliche Eigenschaften wie die gängigen Chromophore aus Iridium, Ruthenium oder Osmium besitzen, sind jedoch wesentlich schwieriger herzustellen. Das Problem dieser Komplexe ist die Geometrieänderung zwischen dem Grundzustand (tetraedische Anordnung der Liganden an das Zentralatom) und dem angeregten Zustand (quadratisch planare Anordnung der Liganden an das Zentralatom). Ist diese Rotation zwischen den beiden Geometrien sehr leicht möglich, verliert der Komplex seine Energie strahlungslos, sprich nur durch Abgabe von Wärme. Es ist jedoch wichtig, diese strahlungslose Energieabnahme zu verhindern, damit diese Energie mit einem Elektron übertragen werden kann. Dabei müssen sterisch anspruchsvolle Gruppen eingesetzt werden. In diesem Projekt beschäftigten wir uns mit Methoxygruppen als sterisch anspruchsvolle Gruppen. Mit dieser Modifikation konnten sehr gute photophysikalische Eigenschaften erzielt werden. Diese photophysikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 aufgelistet. Dabei sticht besonders die Lebenszeit in den entgasten Lösungsmitteln ins Auge. Eine Lebenszeit von über 20 μs ist sehr speziell für diese Art von Komplexen, ebenfalls ist die Lumineszenzquantenausbeute mit 69 % überragend. Diese beschreibt, dass 69 % des eingestrahlten Lichtes für eine weitere Reaktion zur Verfügung stehen können. Weitere Werte (bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Aggregatzuständen) sind in Tabelle 1 ersichtlich. Die gemessenen Emissions- und Excitationspektren sind in Abb. 9 dargestellt.

Tabelle 1: photophysikalische Eigenschaften des Kupferchromophors PS1

Komplex	Kommentar	$\lambda^{\text{exc.}}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}$	Φ_p	Lebenszeit	
		nm	nm	%	μs	
PS1	deg. DCM	418	556	69.0	22.6	
	deg. ACN	418	570	55.7	19.9	
Batho	77 K	418	571	--	955 (74 %)	557 (26 %)
	solid state	418	554	83.0	10.7 (26 %)	5.63 (74%)

Durch die erhaltene Kristallstruktur (Abb. 10) des Kupferkomplexes PS2 kann die Wichtigkeit der Methoxygruppen genauer betrachtet werden. Durch die verschiedenen Ankergruppen (Methoxygruppen, Methylgruppen) ist die Drehbarkeit extrem eingeschränkt und ein möglicher nukleophiler Angriff von Lösungsmitteln oder Gegenionen kann mit diesen Gruppen ebenfalls weitestgehend verhindert werden. Somit kann der angeregte Zustand seine Energie nur mittels Strahlung verlieren. Dieser angeregte Zustand ist dann extrem langlebig ($> 20 \mu\text{s}$) und kann somit für photochemische Reaktionen herangezogen werden.

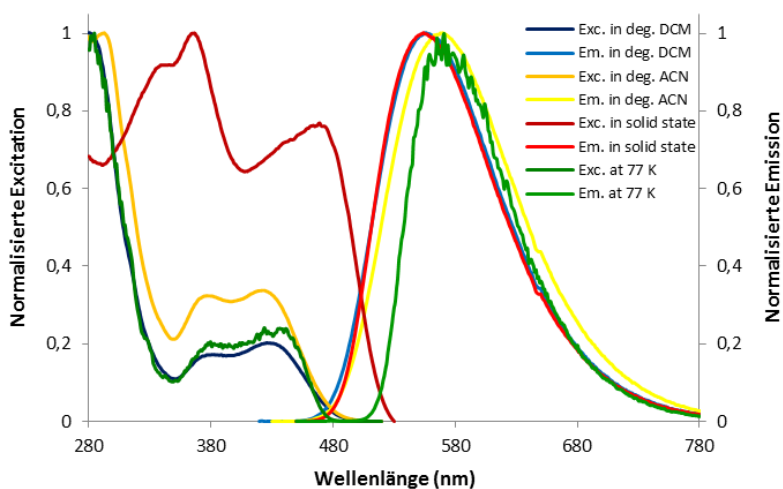


Abbildung 9: Emissions- und Excitationsspektren der Verbindung PS1

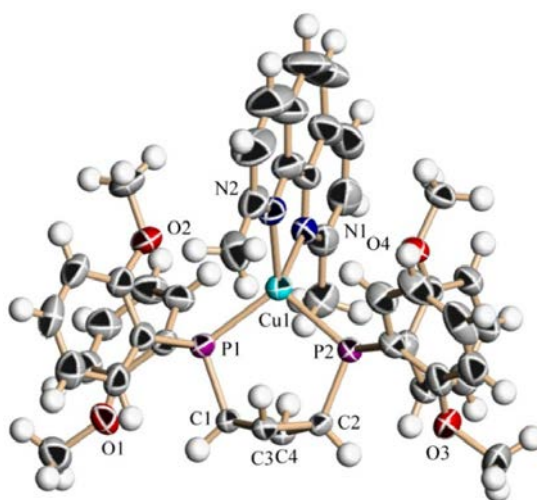


Abbildung 10: Molekülstruktur von PS2, die Hälfte dieses Komplexes sowie die Gegenionen sind aufgrund der Übersichtlichkeit herausgelöscht worden

Durch die ausgezeichneten photophysikalischen Werte wurden auch Vorversuche im Bereich der OLEDs durchgeführt. Dabei erwies sich der Komplex PS1 ebenfalls als sehr vielversprechend und dieser Komplex sollte auch in diesem Bereich weiter verfolgt werden. Im Gegensatz zu PSX (kommerziell erhältlicher Phosphanligand) konnten beim PS1 Komplex extrem helle Farben bereits bei einer Spannung von 7 V erzielt werden (siehe Abb. 11).

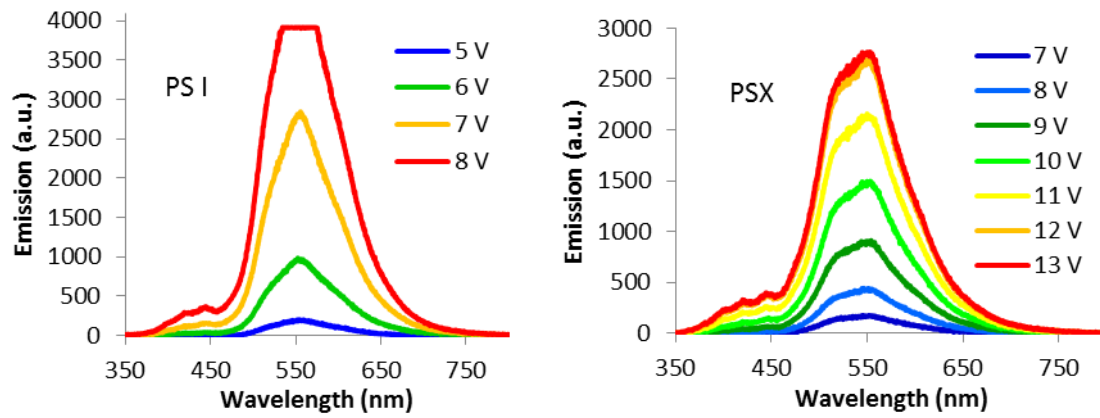


Abbildung 11: Emissionsspektren in einer OLED von PS1 (links) und PSX (rechts)

5 Ausblick und Empfehlungen

Im Bereich der künstlichen Photosynthese sollte unbedingt weiter geforscht werden. Dabei gibt es weiterhin mehrere Ansatzpunkte. Der intramolekulare Ansatz ist besonders für das Verständnis wichtig, da in diesem Bereich am besten die Zusammenhänge zwischen Energieübertragungen und Elektronenübertragungen analysiert werden können.

Ist jedoch die Marktreife im Vordergrund, ist der intramolekulare Ansatz zurzeit nicht zu bevorzugen. Dabei macht es mehr Sinn, sich auf den intermolekularen Ansatz zu fokussieren. Bei diesem Ansatz sollte unbedingt die Kupferschiene weiter ausgebaut werden. Ein System, das mit den beiden sehr häufig vorkommenden Elementen Kupfer und Eisen auskommt, sollte unbedingt weiter analysiert werden. Zudem ist der Austausch des PSX Chromophors [Cu(Xantphos)(Bathocuproin)]⁺ mit dem PS1 Chromophor voranzutreiben. PS1 besitzt im Vergleich zu PSX wesentlich vielversprechendere photophysikalische Eigenschaften und sollte somit weiter untersucht werden. Dabei sind natürlich die Produktionskosten etwas höher, dies sollte jedoch die weitere Entwicklung nicht bremsen. Diese Gedanken wurden in einem weiteren FFG Projekt bereits aufgenommen und werden in diesem Projekt weiterverfolgt.

Ein weiterer sehr interessanter Punkt dieses Projektes sind die exzellenten Werte mit den Palladiumnanopartikeln. Dabei sind mehrere Modifikationen vorstellbar. Zum einen könnte ein Kern ohne Metallkationen zuerst synthetisiert werden, der danach nur an der Oberfläche die Palladiumzentren besitzt. Somit könnte eine weitere Kostenreduktion stattfinden. Dieser Kern kann aus dem gleichen Material sein, kann jedoch selbstverständlich aus ganz anderen Komponenten aufgebaut werden. Zurzeit wird sehr viel im Bereich der Silicananopartikel geforscht, die verschiedene funktionelle Gruppen an der Oberfläche besitzen. Mit Hilfe dieser funktionellen Gruppen könnten die Palladiummetallzentren an den Nanopartikeln andockt werden. Ebenfalls könnte ein Chromophor direkt an die Oberfläche gebunden werden und somit könnten die Eigenschaften des intramolekularen Ansatzes mit der Stabilität der Nanopartikel kombiniert werden.

Ein weiterer Punkt ist die Wasserlöslichkeit. Mit der Hilfe von verschiedenen Gruppen wie zum Beispiel Carboxylgruppen, Sulfonatgruppen oder Polyglycolgruppen kann die Wasserlöslichkeit sehr stark verbessert werden. Dabei gilt es den Kraftakt zwischen Wasserlöslichkeit und Beibehaltung der Eigenschaften zu bewerkstelligen.

6 Literaturverzeichnis

1. Brimblecombe, R., Swiegers, G. F., Dismukes, G. C. & Spiccia, L. Sustained water oxidation photocatalysis by a bioinspired manganese cluster. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **47**, 7335–7338 (2008).
2. Whitesides, G. M. & Crabtree, G. W. Don't forget long-term fundamental research in energy. *Science (New York, N.Y.)* **315**, 796–798 (2007).
3. Potocnik, J. Renewable energy sources and the realities of setting an energy agenda. *Science (New York, N.Y.)* **315**, 810–811 (2007).
4. Balzani, V., Credi, A. & Venturi, M. Photochemical conversion of solar energy. *ChemSusChem* **1**, 26–58 (2008).
5. Nocera, D. G. Living healthy on a dying planet. *Chemical Society reviews* **38**, 13–15 (2009).
6. Eisenberg, R. Chemistry. Rethinking water splitting. *Science (New York, N.Y.)* **324**, 44–45 (2009).
7. Alstrum-Acevedo, J. H., Brennaman, M. K. & Meyer, T. J. Chemical approaches to artificial photosynthesis. 2. *Inorganic chemistry* **44**, 6802–6827 (2005).
8. Kanan, M. W. & Nocera, D. G. In situ formation of an oxygen-evolving catalyst in neutral water containing phosphate and Co²⁺. *Science (New York, N.Y.)* **321**, 1072–1075 (2008).
9. Balzani, V., Credi, A. & Venturi, M. *Molecular devices and machines. A journey into the Nano world*. 2nd ed. (Wiley-VCH, Weinheim, 2006).
10. Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. 3rd ed. (Springer, New York, NY, 2010).
11. Majek, M., Filace, F. & Wangelin, A. J. von. On the mechanism of photocatalytic reactions with eosin Y. *Beilstein journal of organic chemistry* **10**, 981–989 (2014).
12. He, L. *et al.* Enhanced stability of blue-green light-emitting electrochemical cells based on a cationic iridium complex with 2-(1-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine as the ancillary ligand. *Chemical communications (Cambridge, England)* **47**, 6467–6469 (2011).
13. Artero, V., Chavarot-Kerlidou, M. & Fontecave, M. Splitting Water with Cobalt. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 7238–7266 (2011).
14. Mejía, E. *et al.* A noble-metal-free system for photocatalytic hydrogen production from water. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **19**, 15972–15978 (2013).
15. Luo, S.-P. *et al.* Photocatalytic water reduction with copper-based photosensitizers: a noble-metal-free system. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **52**, 419–423 (2013).
16. Fischer, S. *et al.* Death and Rebirth. Photocatalytic Hydrogen Production by a Self-Organizing Copper–Iron System. *ACS Catal.* **4**, 1845–1849 (2014).
17. Strabler, C. M. *et al.* Photocatalytic H₂-Production by Complexes Made from Earth Abundant Metals Stabilized by Phosphane-Ligands. *Materials Today: Proceedings* **3**, 183–187 (2016).

7 Anhang

- Abbildung 1: $\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{dppcb})\text{Pd}(\text{dppm})](\text{PF}_6)_4$ als Dyad System in einem intramolekularen Ansatz; das Os(II) Zentrum interagiert mit dem Sonnenlicht und transferiert zwei Elektronen zum Pd(II) Zentrum; dieses wird reduziert und oxidiert sich selbst wieder unter der Herstellung von elementarem Wasserstoff; der Chromophor (Os(II)) wird mittels dem sacrificiellen Donor (Vitamin C) regeneriert; Vitamin C wird dabei zerstört und verbraucht 8
- Abbildung 2: Homometallische Komplexe für die photophysikalischen und elektrochemischen Untersuchungen des katalytisch aktiven Systems (OsPd); für den Chromophor wurden die beiden Osmium haltigen Komplexe $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{dppcb})\text{Os}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_4$ und $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{cis-dppen})](\text{PF}_6)_2$ hergestellt, für den Wasser reduzierenden Teil wurde der homodimetallische Komplex $[\text{Pd}(\text{dppm})(\text{dppcb})\text{Pd}(\text{dppm})](\text{PF}_6)_4$ hergestellt 9
- Abbildung 3: UV-Vis Spektren der wichtigen Komponenten, die blaue Linie beschreibt das UV-Vis Spektrum des Chromophors (OsOs im linken Bild und Os im rechten Bild), die grüne Linie repräsentiert das UV-Vis Spektrum des Wasser reduzierenden Katalysators und die weiteren wichtigeren Spektren sind die unterschiedlichen Spektren (orange für die Mischung aus OsOs(Os) und PdPd und die rote Linie = OsPd); da sich diese beiden Spektren signifikant unterscheiden, kann von einem Einfluss der Metallzentren gegeneinander ausgegangen werden 10
- Abbildung 4: Reaktionsmechanismus im katalytischen System OsPd, dabei wird das reduktive Quenchen ($\text{Os}3 \rightarrow \text{Os}1 \rightarrow \text{Os}2 \rightarrow \text{Os}3$) sowie das oxidative Quenchen ($\text{Os}3 \rightarrow \text{Os}4 \rightarrow \text{Os}5 \rightarrow \text{Os}3$) und die Reduktion der Protonen zum elementaren Wasserstoff ($\text{Pd}1 \rightarrow \text{Pd}2$) beschrieben 11
- Abbildung 5: Aufbau der Pd basierenden Nanopartikel; das Pd(0) ist modifiziert mit zwei Bipyridingruppen die selbst in das Polyglycol eingebettet sind, zudem koordinieren die Sauerstoffatome der Polyglycoleinheiten ebenfalls mit dem Palladium und somit wird die Stabilität nochmals erhöht 12
- Abbildung 6: Bestrahlungssystem mit den Pd-Nanopartikeln und $\text{Ir}(\text{bpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ als Chromophor, der Pd-NP ist wesentlich stabiler und somit wurde nach 3 h nochmals ein Chromophor dazugegeben 12
- Abbildung 7: Bestrahlungssystem mit den Pd-Nanopartikeln und Eosin Y als Chromophor 13
- Abbildung 8: Bestrahlungssystem mit den Pd-Nanopartikeln und Eosin Y als Chromophor 13
- Abbildung 9: Emissions- und Excitationsspektren der Verbindung PS1 16
- Abbildung 10: Molekülstruktur von PS2, die Hälfte dieses Komplexes sowie die Gegenionen sind aufgrund der Übersichtlichkeit herausgelöscht worden 16
- Abbildung 11: Emissionsspektren in einer OLED von PS1 (links) und PSX (rechts) 17

8 Kontaktdaten

Univ.-Prof. Dr. Peter Brüggeller

Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie, Centrum für Chemie und Biomedizin,
Universität Innsbruck

Innrain 80-82, A-6020 Innsbruck, Tel.: 0043 (0)512 507 57006, Fax: 0043 (0)512 507 57099,

Peter.Brueggeller@uibk.ac.at, <https://www.uibk.ac.at/aatc/mitarbeiter/bru/>

Dr. Gerd Schauer, VERBUND AG

Dr. Andreas Kurtze, D. Swarovski KG