

Abschlussbericht zum Vorhaben
Light2Hydrogen
im Rahmen des BMBF-Programms
„Spitzenforschung und Innovation
in den Neuen Ländern“



Light 2 Hydrogen

Bericht der Universität Rostock

Abschlussbericht der Universität Rostock zu Light2Hydrogen

Zuwendungsempfänger: Universität Rostock

Förderkennzeichen: 03IS2071A

Vorhabensbezeichnung:

Energie für die Zukunft - Photokatalytische Spaltung von Wasser zu Wasserstoff (Light2Hydrogen): Elementarprozesse und Mechanismen der lichtinduzierten Katalyse

Laufzeit des Vorhabens: 01.11.2009 – 31.12.2014

Berichtszeitraum: 01.11.2009 – 31.12.2014

I. Kurze Darstellung des Vorhabens

1. Aufgabenstellung

Das Gesamtziel des Projektes Light2Hydrogen war es, die Grundlagen für eine Technologie zu entwickeln, um auf photokatalytischer Basis unter Nutzung des Sonnenlichtes Wasserstoff aus Wasser herzustellen. Der Wasserstoff wird dabei ohne Freisetzung von Treibhausgasen erzeugt und steht dann als sekundärer umweltfreundlicher Energieträger zur Verfügung. Für eine Optimierung der photokatalytischen Wasserspaltung müssen die Reaktionsmechanismen und deren Elementarschritte auf molekularer Ebene verstanden werden. Dies war die Aufgabe des Unterprojekts "Elementarprozesse und Mechanismen der lichtinduzierten Katalyse", zu dem die Arbeitsgruppen der Universität Rostock mit ihren Teilprojekten beigetragen haben. Dabei galt es, die Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften der verschiedenen chemischen Komponenten und der Aktivität des Systems mit Hilfe spektroskopischer Methoden und Computersimulationen aufzuklären. Das Teilprojekt Ludwig hatte die Aufgabe, die katalytisch aktiven Strukturen zu identifizieren und die für die katalytischen Zyklen relevanten Prozesse wie Protonentransfer, Restrukturierung und Dissoziation nachzuweisen. Zum anderen sind aber auch die Prozesse von fundamentaler Bedeutung, die nach Photoanregung des sogenannten Sensibilisators ablaufen, der für die Verwertung des Sonnenlichts verantwortlich ist. Die beiden Teilprojekte Lochbrunner und Kühn hatten zum Ziel, diese zeitaufgelöst zu charakterisieren und die dabei auftretenden Schritte mittels ab-initio-Simulationen zu verstehen. Das Teilprojekt Meiwes-Broer hatte die Aufgabe, die Aktivität wohldefinierter Metallcluster zu untersuchen, um zu verstehen, wie die stark aktivitätssteigernde Wirkung von metallischen Nanopartikeln zustande kommt.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Gesamtvorhaben Light2Hydrogen bündelte Kompetenzen zur Katalyse für die Wasserstofferzeugung, Modellierung von Wasser, Wechselwirkung zwischen Licht und Materie, Photochemie und Plasmatechnologie, die Umfeld bereits vorhanden waren. Dazu wurde unter Federführung der größten öffentlichen Forschungseinrichtung für angewandte Katalyse in Europa (LIKAT; M. Beller, U. Rosenthal, A. Brückner) ein Wissenschaftscluster gebildet, an dem auch die vier Forschungsgruppen der Universität Rostock (R. Ludwig, Institut für Chemie; S. Lochbrunner, O. Kühn und K.-H. Meiwes-

Broer, Institut für Physik) beteiligt sind. Dadurch kam es zu einer intensiven Anbindung des Vorhabens an das Department „Science and Technology of Life, Light and Matter“ der Interdisziplinären Fakultät der Universität sowie an den Sonderforschungsbereichs 652 „Starke Korrelationen und kollektive Phänomene im Strahlungsfeld: Coulombsysteme, Cluster und Partikel – Wechselwirkungen zwischen Licht und Materie“. Damit hatte das Vorhaben Zugriff auf state-of-the-art Modellierungs- und ab-initio-Methoden und auf spektroskopische Messaufbauten, die den gesamten Spektralbereich zwischen Infrarot und UV abdecken und dabei eine extrem hohe Zeitauflösung zur Verfügung stellen. Wichtig waren auch das Fachwissen und die Kompetenzen, die über diese Kanäle in das Vorhaben eingeflossen sind. Über die Lehrveranstaltungen, die im Umfeld des Vorhabens an der Universität durchgeführt wurden, konnten zudem vielfach Nachwuchskräfte gewonnen werden

Zu dem Gesamtverbund gehörten als wesentliche Partner auch das Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie (K.-D. Weltmann, V. Brüser) in Greifswald, die größte europäische Forschungseinrichtung zur Plasmatechnologie, sowie aus dem Exzellenzcluster „Unifying Concepts in Catalysis“ die TU Berlin (S. Blechert, M. Drieß, R. Schomäcker), das Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Golm (M. Antonietti, A. Thomas) und das Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH (ehemals HMI; T. Schedel-Niedrig).

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Planung war daraufhin ausgelegt, die Entwicklung von Sensibilisatoren und Katalysatoren im Gesamtverbund durch spektroskopische und theoretische Untersuchungen zu begleiten und die Mechanismen aufzuklären, die für die Leistung der photokatalytischen Systeme relevant sind. Diese Erkenntnisse sind dann direkt in die Entwicklung und Optimierung der photokatalytischen Systeme eingeflossen, die im Rahmen des Verbundprojektes vor allem am LIKAT durchgeführt wurden. Dies lässt sich auch schön an den gemeinsamen Publikationen sehen. Diese Strategie ist in der Meilensteinplanung des Vorhabens abgebildet. Zu Beginn des Vorhabens mussten die experimentellen und rechentechnischen Voraussetzungen geschaffen werden, um die geplanten Untersuchungen durchführen zu können. Dazu wurde am Institut für Chemie ein Computer-Cluster beschafft und damit ein "Virtuelles Labor" eingerichtet. Mit diesem konnten dann im Jahr 2011 gemäß der Planung bereits molekulardynamische Simulation erfolgreich durchgeführt werden. Parallel wurde am Institut für Physik ein vorhandenes Lasersystem um eine Ultrakurzzeitmessapparatur erweitert, um zeitaufgelöste Absorptionsmessungen durchführen zu können, und ein Rasterkraftmikroskop beschafft, um metallische Cluster charakterisieren zu können. Dementsprechend wurden wie geplant im Jahr 2011 die Dynamik in einem photokatalytischen Modellsystem gemessen und Cluster und Nanoteilchen erfolgreich präpariert. Der für das Jahr 2013 vorgesehenen Meilenstein "Mikrokinetische Modelle photokatalytischer Reaktionen" wurde erreicht, indem umfangreiche IR-Studien durchgeführt wurden, mit denen es gelang, die aktiven Spezies in dem photokatalytischen System zu identifizieren. Zeitaufgelöste Absorptions- und Photolumineszenzmessungen führten in Kombination mit ab-initio-Rechnungen zur "Erweiterung des Photokatalysemodells um die ultraschnelle Moleküldynamik". Dabei wurde gezeigt, dass die Elektronentransferschritte, die das Elektron von einer Opfersubstanz auf den eigentlichen Katalysator bringen, für die Ausbeute wichtig sind und die Konzentrationen der verschiedenen Substanzen an die Geschwindigkeit dieser Schritte angepasst werden muss. In Bezug auf die Metallcluster wurden diese auf Oberflächen aufgebracht, um so clusterbasierte Metamaterialien zu erhalten. Deren Verhalten wurde dann mittels Photoelektronenemission charakterisiert.

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Prinzipiell erfordert die photokatalytische Wasserspaltung die erfolgreiche Verknüpfung der Prozesse: Lichtabsorption, Katalyse und Energieumwandlung. Zum ersten Mal wurde die Fähigkeit zur Wasserspaltung mit UV-Licht am Halbleitermaterial Titandioxid 1972 von Honda und Fujishima entdeckt. Seitdem wurden Untersuchungen an weiteren anorganischen, vorwiegend halbleiterartigen Materialien durchgeführt. Während mit UV-Strahlung bereits Quantenausbeuten bis zu 56 % erzielt wurden, war mit Licht im sichtbaren Bereich, welches den Hauptteil des Sonnenlichts darstellt, bis dato nur eine Effizienz von bis zu 10 % möglich. Neben den angesprochenen heterogenen wurden auch wenige homogene Katalysatorsysteme eingesetzt, zumeist bestehend aus zwei verschiedenen Organometallkomplexen für die Lichtabsorption und die Redoxreaktionen sowie einem „Electron-Relay“, z.B. Methylviologen, zur Weitergabe der Elektronen. Allerdings existierte kein wissenschaftliches Katalysatordesign für die Wasserspaltung. Wesentliche Prozesse und Mechanismen in der photokatalytischen Wasserspaltung waren bis dato nur

unzureichend verstanden, da die für die katalytische Wasserspaltung relevanten Mechanismen kaum systematisch untersucht worden waren. Dies galt besonders für die Rolle einzelner Katalysatorbestandteile, die Art und Weise ihres Zusammenwirkens und die besondere Funktion von Wasserspezies. Die vorgeschlagenen Reaktionsschemata gründeten sich auf wenige experimentelle Befunde und waren zum großen Teil spekulativer Natur. Besonders groß waren die Defizite auch in Bezug auf die ultraschnelle Dynamik und die Elektrontransferprozesse, die durch die Absorption von Sonnenlicht ausgelöst werden. Die metallorganischen Komplexe, die als Sensibilisatoren dienen, stellten zwar ein aktuelles Forschungsgebiet dar. Allerdings gab es noch keine entsprechenden Studien zu ihrer Verwendung in katalytisch aktiven Systemen. Aus diesem Stand heraus ergab sich die Aufgabe des Teilprojekts, die Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften und Strukturen der verschiedenen Komponenten und der Aktivität des Systems mit Hilfe von Computersimulationen und spektroskopischen Methoden aufzuklären.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Wie oben bereits angesprochen, war das Berichtsvorhaben ein Teilprojekt des Spitzenforschungsvorhabens Light2Hydrogen. Die Arbeitsgruppen der Universität arbeiteten dabei intensiv mit dem Leibniz-Institut für Katalyse (LIKAT) in Rostock, dem Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie in Greifswald, der TU Berlin, dem Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Golm und dem Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie zusammen. Dabei hatte das LIKAT die Federführung für das Gesamtvorhaben inne und entwickelte zugleich die homogenen katalytischen Systeme, mit denen sich die Universitätsgruppen vor allem auseinandergesetzt haben. Die Institutionen aus dem Berliner Raum entwickelten heterogene Systeme auf der Basis von Karbonnitrid, die in der zweiten Hälfte des Projektes von der Rostocker Gruppen ebenfalls untersucht wurden.

II. Eingehende Darstellung der durchgeführten Arbeiten

Teilprojekt Ludwig:

Unterprojektleiter: Prof. Dr. Ralf Ludwig, Institut für Chemie

1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

AP Lu-1: Aufbau eines „Virtuellen Labors“

Das „Virtuelle Labor“ steht seit Beginn 2011 zur Verfügung und wurde seitdem konsequent ausgebaut. Mit der zur Verfügung stehenden Rechenkapazität wurden Metall-Komplexen, Übergangszustände und Lösungsmittelleffekte berechnet. Auf den von uns administrierten Rechencluster können auch unsere Kooperationspartner aus der Physik und dem LIKAT zugreifen. Das „Virtuelle Labor“ für die Berechnung und Simulation physikalischer und chemischer Reaktionen des Wassers in photokatalytischen Prozessen wurde 2010 Betrieb genommen. Nach Erneuerung der Wasserkühlung seit Frühjahr 2011 standen den Akteuren der Initiative sämtliche 1272 Knoten des High Performance Computing Clusters zur Verfügung. Soweit erforderlich, wurden ergänzende Programme erworben und implementiert. Die Berechnungen konzentrieren sich auf die Untersuchungen der Photosensibilisatoren (AG Kühn) und der Katalysatorsysteme (AG Ludwig) durchgeführt. Berechnungen werden auch für die Prozesse bei der Speicherung und Freisetzung von Wasserstoff aus energiereichen kleinen Molekülen durchgeführt.

AP Lu-2: Berechnung und Simulation von Katalysatorsystemen

Mit einer Kombination aus IR-Spektroskopie und DFT-Berechnungen konnten die am Wasserreduktionszyklus beteiligten Spezies identifiziert werden. Dies gilt besonders für die katalytisch aktiven Eisenkomplexe bei der photokatalytischen Wasserspaltung. Die Strukturen, Energien, Frequenzen und freien Enthalpien der in der AG Beller synthetisierten Eisenkatalysatoren für die photokatalytische Wasserspaltung und die Freisetzung von Wasserstoff aus Speichermolekülen wurden mit Hilfe von Dichtefunktional-Methoden (DFT) erfolgreich berechnet.

AP Lu-3: Modellbildung zur Photokatalyse

Für die photokatalytische Wasserstoffherzeugung mit Eisencarbonyl-Phosphin-Komplexen konnte mit den DFT-berechneten Katalysatorspezies und in-situ-IR-Spektroskopie wichtige mechanistische Einsichten gewonnen werden. Insbesondere der Komplex $[\text{HNEt}_3]^+[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ konnte eindeutig als aktive Spezies im Katalysezyklus der lichtgetriebenen Wasserstoffherzeugung aus Wasser identifiziert werden. Es konnte ein plausibler Katalysemechanismus vorgeschlagen werden. Über die katalytische Aktivität hinaus wurde die mögliche Weiterverwertung des entstandenen Wasserstoffs untersucht. Zudem wurden weitere Experimente für unterschiedliche Eisen- und Ligandkonzentrationen durchgeführt und ausgewertet. Die Zusammenfassung der Ergebnisse erfolgte in 2015 eingereichten Publikationen.

AP Lu-4: Chemische Speicherung von Wasserstoff

Die Speicherung und wieder Freisetzung des photokatalytisch erzeugten Wasserstoffs in und aus Ameisensäure mit Hilfe von Eisenkatalysatoren wurde erfolgreich in der AG Beller untersucht. So konnte kürzlich ein sehr aktives Eisenkatalysatorsystem für die Wasserstoffherzeugung vorgestellt werden. Unterstützt durch unsere DFT-Berechnungen und in-situ-IR-spektroskopischen Untersuchungen konnte ein plausibler Reaktionsmechanismus für diese effiziente eisenkatalysierte Freisetzung von Wasserstoff vorgeschlagen werden. Für diese Reaktionen konnte mit Hilfe der Stopped-Flow-Infrarot-Spektroskopie eine Kinetik vorgeschlagen werden. Die Freisetzung des Wasserstoffs aus dem energiereicheren Methanol gelang mit Hilfe eines doppelt-katalytischen Systems.

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Anteile der verschiedenen Positionen des zahlenmäßigen Nachweises sind in Abbildung 1 dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass der weitaus größte Teil der Kosten durch Personalausgaben entstanden sind. An zweiter Stelle folgen Ausgaben für Investitionen, die im Wesentlichen durch Anschaffung des Rechenclusters entstanden sind. Danach folgen mit gebühlichem Abstand die Verwaltungsausgaben. Kosten für Dienstreisen und studentische Hilfskräfte, welche hauptsächlich durch die Beschaffung von Daten entstanden, nehmen nur eine untergeordnete Rolle ein.

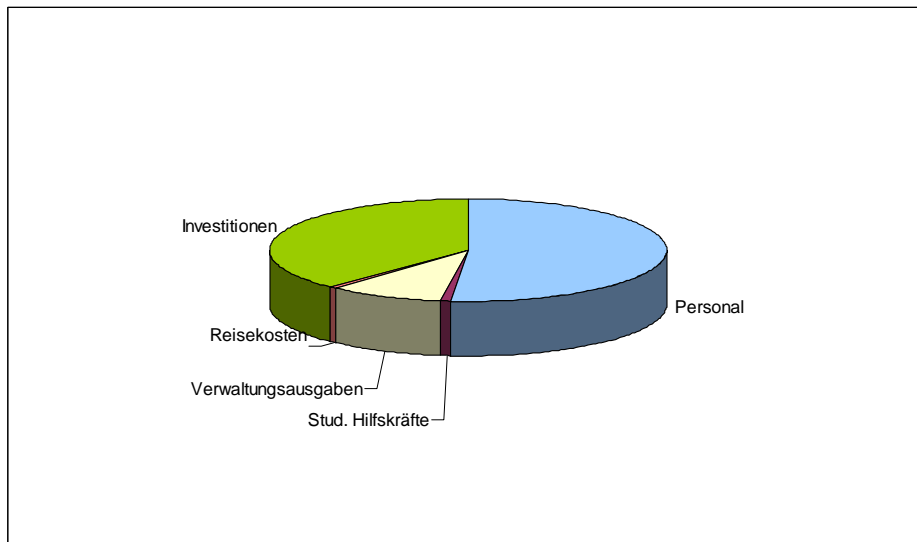


Abb. 1: Anteile verschiedener Finanzierungspositionen an den Gesamtausgaben

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die durchgeführten Arbeiten sowie die dafür aufgewandten Ressourcen waren notwendig und angemessen, da sie (a) der im Projektantrag detailliert dargelegten Planung entsprachen und (b) alle im Arbeitsplan formulierten Aufgaben erfolgreich bearbeitet wurden. Darüber hinaus mussten keine zusätzlichen Ressourcen zur Durchführung des Vorhabens aufgewandt werden.

4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die in diesem Teilprojekt eingesetzten Methoden (in-situ-Infrarotspektroskopie, stopped-flow rapid-scan Infrarotspektroskopie, DFT Berechnungen etc.) haben wesentlich zum molekularen Verständnis der chemischen Prozesse bei der photokatalytischen Wasserspaltung beigetragen. Dies gilt gleichermaßen für die Speicherung und Freisetzung von Wasserstoff in und aus kleine(n) Molekülen wie Ameisensäure und Methanol. Die Modellbildung der Photokatalyse ist Voraussetzung für die Entwicklung eines Prototyps.

5. Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt bei anderen Stellen

Die Arbeiten dieses Teilprojekts wurden mit den an der Universität Rostock angesiedelten Vorhaben eng verknüpft. Das so gewonnene mechanistische Verständnis konnte bei den Testungen von geeigneten Katalysatoren der am LIKAT arbeitenden L2H-Gruppen, besonders der von M. Beller erfolgreich eingesetzt werden. Hinweise für die Modifikation von Katalysatoren, die geeignete Wahl von Liganden und Lösungsmitteln konnten vom gesamten L2H-Konsortium für die eigenen Arbeiten genutzt werden.

6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Die Ergebnisse der wissenschaftlichen Arbeiten wurden auf nationalen und internationalen Konferenzen, Workshops und Messen präsentiert. Die Arbeiten konnte durchweg in international höchst angesehenen Zeitschriften veröffentlicht werden. Darunter befinden sich ein Beitrag in dem Journal *Science* (IF 29), vier Zuschriften in der *Angewandten Chemie* (IF 13) und ein Artikel im Journal of the American Chemical Society (IF 12).

P. G. Alsabeh, A. Rosas-Hernández, Enrico Barsch, Henrik Junge, Ralf Ludwig, and Matthias Beller
Iron-Catalyzed Photoreduction of Carbon Dioxide to Synthesis Gas
Catalysis Science & Technology, submitted, 2015

S. Fischer, O. S. Bokarev, E. Barsch, S. I. Bokarev, O. Kühn, R. Ludwig
Mechanistic Study of Photocatalytic Hydrogen Generation with Simple Iron Carbonyls as Water Reduction Catalysts
ChemCatChem, submitted, 2015

D. Mellmann, E. Barsch, M. Bauer, K. Grabow, A. Boddien, A. Kammer, P. Sponholz, U. Bentrup, R. Jackstell, H. Junge, G. Laurenczy, R. Ludwig, M. Beller
Base-free non-noble metal catalyzed Hydrogen Generation from Formic Acid – Scope and Mechanistic Insights
Chem. Eur. J. 20, 13589-13602, 2014.

C. Godemann, E. Barsch, A. Spannenberg, R. Ludwig, and T. Beweries
Synthesis and characterisation of bridged titanocene oxido complexes and its reactions with water
Eur. J. Inorg. Chem. 25, 4068-4072, 2014

D. Paschek, R. Ludwig
Advancing Into Water's No Man's Land: A Tale of Two Liquids?
Angew. Chem. 2014, 126, 11888-11890; Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 11699-11701.

S. Fischer, D. Hollmann, S. Tschierlei, M. Karnahl, N. Rockstroh, E. Barsch, P. Schwarzbach, S.-P. Luo, H. Junge, M. Beller, S. Lochbrunner, R. Ludwig, A. Brückner
Dead and rebirth: Photocatalytic Hydrogen Production by a Self-Organizing Copper-Iron System
ACS Catalysis, 4, 1845-1849, 2014.

Angèle Monney, Enrico Barsch, Peter Sponholz, Henrik Junge, Ralf Ludwig, Matthias Beller
Base-free hydrogen generation from methanol using a bi-catalytic system
Chem. Comm. 50, 707-709, 2014.

R. Ludwig
Mechanismen der photokatalytischen Wasserspaltung - Mit in-situ IR-Spektroskopie dem Katalysator bei der Arbeit zusehen
GIT Labor-Fachzeitschrift, 11, 796-798, 2012.

F. Gärtner, A. Boddien, E. Barsch, K. Fumino, S. Losse, H. Junge, D. Hollmann, A. Brückner, R. Ludwig, M. Beller
Photocatalytic Hydrogen Generation from Water with Iron Carbonyl Phosphine Complexes: Improved Water Reduction Catalysts and Mechanistic Insights
Chem. Eur. J., 17, 6425-6436, 2011.

A. Boddien, D. Mellmann, F. Gärtner, R. Jackstell, H. Junge, P. J. Dyson, G. Laurenczy, R. Ludwig, M. Beller
Efficient Dehydrogenation of Formic Acid using an Iron Catalyst.
Science, 333, 1733-1736, 2011.

J.D. Hollmann, F. Gärtner, R. Ludwig, E. Barsch, H. Junge, M. Blug, S. Hoch, M. Beller, A. Brückner
Insights into the Mechanism of Photocatalytic Water Reduction by DFT-Supported In-situ-EPR/Raman-Spectroscopy.
Angew. Chem., 123, 10429-10433, 2011; Angew. Chem. Int. Ed., 50, 10246-10250, 2011 (Backside Cover).

A. Boddien, F. Gärtner, R. Jackstell, H. Junge, A. Spannenberg, W. Baumann, R. Ludwig, M. Beller
Development of Improved Iron Catalysts for Hydrogen Generation by unexpected Ortho-metallation of Iron(0)tribenzylphosphine complexes
Angew. Chem. 122, 9177-9181, 2010; Angew. Chem. Int. Ed., 49, 8993-8996, 2010.

A. Boddien, F. Gärtner, C. Torborg, K. Fumino, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller
Hydrogen Production from Formic Acid with Iron Catalysts.
J. Am. Chem. Soc., 132: 8924-34, 2010.

Teilprojekt Lochbrunner und Kühn:

Unterprojektleiter: Prof. Dr. Stefan Lochbrunner, Institut für Physik

1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

Zunächst wurde ein vorhandenes Lasersystem um eine Ultrakurzzeitmessapparatur erweitert, um zeitaufgelöste Absorptionsmessungen durchführen zu können. Dazu wurde eine Chopper-Anlage implementiert, um durch geschicktes Referenzieren ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Für die eigentliche Zeitauflösung sorgen Mikrostelltische, mit denen die Laufzeit der Laserpulse eingestellt wird. Das Messen des Spektrums erfolgt mit einem Spektrometer. Parallel zum Aufbau der Apparatur konnte über ein anderes Projekt eine Streak-Kamera beschafft werden, mit der sich die Photolumineszenz zeitaufgelöst bestimmen lässt. Dadurch standen zwei komplementäre Techniken zur Verfügung, was für die Zuordnung der beobachteten Signale wichtig ist.

Es wurden für eine Reihe von neuen Iridiumphotosensibilisatoren die Lebensdauern der Photolumineszenz in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der jeweiligen Lösungen bestimmt. Dabei zeigte sich, dass bei Anwesenheit des Elektronendonors Triethylamin besonders kurze Lebensdauern beobachtet werden, während die Zugabe des Wasserreduktionskatalysators nur zu einer mäßigen Verringerung der Lebensdauer führt. Dies deutet stark daraufhin, dass der reduktive Reaktionspfad dominiert, d. h. dass nach Absorption von Licht durch den Sensibilisator zunächst ein Elektron vom Donor auf den Sensibilisator übertragen und von diesem dann zum Katalysator weitergereicht wird. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die Wasserstoffproduktion eines katalytischen Systems mit dem Verhältnis zwischen der Lumineszenzlebensdauer des Sensibilisators in einer reinen Lösung und der Lebensdauer im System korreliert. Für eine optimale Ausbeute muss dieses Verhältnis anscheinend einen bestimmten Mindestwert annehmen. Damit lässt sich angeben, welcher Parameterbereich der photophysikalischen Größen für eine optimale Ausbeute geeignet ist. Die Ergebnisse wurden in internationalen Fachzeitschriften veröffentlicht.

Mit Hilfe eines eigens entwickelten Aufbaus wurde die Absorption von katalytischen Systemen, die einen Iridiumsensibilisator nutzen, auch auf längeren Zeitskalen bis hin zu mehreren Minuten untersucht. Dabei zeigte sich, dass sich mit anhaltender Bestrahlung die Banden des Bipyridinanions ausbilden. Damit wird die Position des zusätzlichen Elektrons auf dem Sensibilisator während der lichtinduzierten Transferkaskade offensichtlich. Dies ist eine wichtige Einsicht für den Vergleich mit Simulationen. Die Arbeiten wurden auf der DPG-Frühjahrstagung 2012 in Dresden vorgestellt und später auch publiziert. Im Zusammenspiel mit EPR-Messungen in der AG Brückner, ab-initio-Rechnungen in der AG Kühn und anderen Methoden wurde zudem eine vollständige Charakterisierung des angeregten Triplettzustandes durchgeführt [Bokarev et al., 2014].

Anhand von konzentrationsabhängigen Studien wurden bimolekulare Quenchingraten bestimmt und mit Vorhersagen von Diffusionsmodellen verglichen. Dabei ergab sich, dass der Elektronenübertrag auf den Sensibilisator nur mit einer sehr geringen Effizienz pro Stoß stattfindet [Neubauer et al., 2014]. Ab-initio-Rechnungen, die im AP LK-2 durchgeführt wurden, zeigen, dass nur wenige Stoßgeometrien einen Elektronentransfer erlauben und diese Einschränkung für die verringerte Effizienz verantwortlich ist. Anhand der Ergebnisse lässt sich nun auch verstehen, welche Konzentrationsverhältnisse zu optimalen Ausbeuten führen.

Die spektroskopischen Untersuchungen auf ultraschnellen Zeitskalen wurden auf Kupfersensibilisatoren ausgedehnt. Diese stellen eine neue Generation von Sensibilisatoren dar, die nun Kupfer statt einem Edelmetall enthalten. Damit wurde das erste Mal ein edelmetallfreies homogenes System für die photokatalytische Wasserstoffherzeugung vorgestellt. Dies ist ein wichtiger Schritt, um eine gute Verfügbarkeit der katalytischen Systeme zu gewährleisten. An den Kupferkomplexen wurden in unserer Arbeitsgruppe zeitaufgelöste Absorptions- und Photolumineszenzmessungen durchgeführt, die vom Femto- bis in den Mikrosekundenbereich zehn Größenordnungen in der Zeit abdecken [Luo et al., 2013]. Dabei zeigte sich, dass bei den Kupfersensibilisatoren im Vergleich zu anderen Metallkomplexen alle Prozesse langsamer ablaufen. Zugleich geht eine hohe Aktivität mit einer langen Triplettlebensdauer einher [Mejía et al., 2013]. Die Anwesenheit des Elektronendonors Triethylamin ist wiederum mit einer Verringerung der Lebensdauer verbunden. Allerdings führt nun die Zugabe des Wasserreduktionskatalysators zu einem wesentlich stärkeren Rückgang der Lebensdauer. Hier scheint im

Gegensatz zu den Iridiumsensibilisatoren der oxidative Reaktionspfad zu überwiegen, bei dem der Sensibilisator nach Absorption von Licht zuerst ein Elektron an den Katalysator abgibt. Dazu sind mehrere Manuskripte erschienen. Entsprechende Sensibilisatoren sind auch für heterogene Systeme geeignet [Karnahl et al., 2014]. Aufgrund der schnellen Elektronenabgabe in das Halbleitersubstrat sind die Fluoreszenzausbeuten in diesem Fall stark reduziert.

Es wurden auch umfangreiche zeitaufgelöste spektroskopische Untersuchungen an Kohlenstoffnitriden vorgenommen. Diese stellen vielversprechende Materialien für die heterogene Photokatalyse dar und werden von der AG Thomas der TU Berlin synthetisiert. Generell wurde beobachtet, dass die Ausbeute und Lebensdauer der Photolumineszenz von den Synthesebedingungen abhängt und bei aktiven Proben tendenziell eine geringere Photolumineszenz auftritt [Hollmann et al., 2014]. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass es nach der Absorption von Licht sehr schnell zur Trennung zwischen möglichen Relaxationspfaden kommt. Während der eine in Lumineszenz mündet, führt der andere zu katalytisch aktiven Zuständen.

Zusammenfassend konnten die zeitaufgelösten Studien erfolgreich durchgeführt werden, die benötigt wurden, um im Zusammenspiel mit den ab-initio-Simulationen die in den photokatalytischen Systemen auf molekularer Ebene nach Absorption von Licht ablaufenden Prozesse zu charakterisieren und die beteiligten Spezies zu identifizieren. Damit wurde ein detailliertes Bild für die Schritte entwickelt, die sich an die Lichtabsorption anschließen, und die Mechanismen geklärt, die sich in dieser Phase auf die Wasserstoffausbeute auswirken.

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die größte Position stellen die Personalkosten dar. Mit ihnen wurden die beiden Postdoktorandinnen, Frau Dr. Antje Neubauer und Frau Dr. Stefanie Tschierlei und der Doktorand Aleksej Friedrich bezahlt. Dabei wurden diese Personen nur teilweise über Light2Hydrogen und teilweise durch andere Projekte im Umfeld der Photokatalyse finanziert.

Mit Hilfe von Mitteln für Hilfskräfte konnten die Arbeiten der Wissenschaftler unterstützt werden. Zugleich wurden Studenten für das Projekt gewonnen und haben darin auch Diplom- und Masterarbeiten angefertigt.

Über die Investitionsmittel wurde die Ultrakurzzeitmessapparatur beschafft, die wie oben dargestellt aus mehreren Komponenten besteht.

Unter den allgemeinen Verwaltungsausgaben finden sich vor allem optische Elemente, die passend für die Experimente neu gekauft oder aufgrund von Alterungserscheinungen ersetzt werden mussten. Ein weiterer Bereich sind Glaswaren, Lösungsmittel und Chemikalien für die Probenpräparation.

Die Reisemittel wurden für internationale Tagungen und Projekttreffen eingesetzt.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Bei der Auswertung der Messungen zeigte sich, dass wie erwartet sehr komplexe Systeme vorliegen und daher umfangreiche und vielschichtige Datensätze erzeugt und analysiert werden müssen, um schlüssige und belastbare Aussagen zu bekommen. Dementsprechend waren die durchgeführten Untersuchungen allesamt notwendig, um die gewünschten Erkenntnisse zu erhalten. Insbesondere bestehen die photokatalytischen Prozesse aus mehreren Schritten, die auf sehr unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen. Daher waren Messungen essentiell, die vom Femto- bis in den Mikrosekundenbereich zehn Größenordnungen in der Zeit abdecken. Zugleich war es häufig schwierig, den beobachteten spektralen Signaturen eindeutig eine Spezies zuzuordnen. Nur die Kombination von Absorptions- und Photolumineszenzmessungen konnte da häufig erst Klarheit bringen.

4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Der zentrale Nutzen des vorliegenden Unterprojekts liegt im Erkenntnisgewinn zu den photokatalytischen Mechanismen. Diese Ergebnisse sind mittlerweile auf Konferenzen präsentiert und in Fachzeitschriften veröffentlicht worden. Dabei haben sie großen Anklang gefunden, was sich in den Zitationen zeigt und auch darin, dass mehrere Vortragseinladungen zu diesem Thema, z. B. auf der Femtochemistry 12, 2015 in Hamburg erfolgt sind. Zugleich sind die Resultate in die

Weiterentwicklung der photokatalytischen Systeme eingeflossen, insbesondere im Zusammenspiel mit dem LIKAT. Diese Zusammenarbeit hat sich bestens bewährt, sodass gemeinsam bereits weitere Projekte beantragt wurden und auch durchgeführt werden. Die gesamte Thematik ist mittlerweile auch zentral im interdisziplinären Department "Life, Light, and Matter" der Universität verankert und wirken sich strukturbildend aus. Basierend auf den erarbeiteten Methoden und Erkenntnissen sollen in einer nächsten Phase heterogene Systeme betrachtet werden, die ein weiteres Forschungsfeld eröffnen werden. Dies sollte ein vielversprechender Beitrag in einem Verbundprojekt sein, das für die anstehende Landesexzellenzinitiative avisiert ist.

5. Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt bei anderen Stellen

Da es sich um ein hochaktuelles Forschungsprogramm handelt und entsprechend viele Gruppen international daran arbeiten, werden in der Fachliteratur immer wieder Forschungsergebnisse im Umfeld des Projektes publiziert. Diese fließen selbstredend in die detaillierte Durchführung, Auswertung und Interpretation der Experimente und Berechnungen ein. Allerdings sind im Verlauf des Projekts keine Ergebnisse bekannt geworden, die eine Änderung des Konzepts und der Planungen zur Folge gehabt hätten.

6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

F. Gärtner, S. Denurra, S. Losse, A. Neubauer, A. Boddien, A. Gopinathan, A. Spannenberg, H. Junge, S. Lochbrunner, M. Blug, S. Hoch, J. Busse, S. Gladiali, and M. Beller, "Synthesis and Characterization of New Iridium Photosensitizers for Catalytic Hydrogen Generation from Water", Chem. Eur. J. 18 (2012), 3220.

S.-P. Luo, E. Mejía, A. Friedrich, A. Pazidis, H. Junge, A.-E. Surkus, R. Jackstell, S. Denurra, S. Gladiali, S. Lochbrunner, and M. Beller, "Photocatalytic Water Reduction with Copper-Based Photosensitizers: A Noble-Metal-Free System", Angew. Chem. Int. Ed. 52 (2013), 419.

E. Mejía, S.-P. Luo, M. Karnahl, A. Friedrich, S. Tschierlei, A.-E. Surkus, H. Junge, S. Gladiali, S. Lochbrunner, and M. Beller, "A Noble-Metal-Free System for Photocatalytic Hydrogen Production from Water", Chem. Eur. J. 19 (2013), 15972.

M. Karnahl, E. Mejía, N. Rockstroh, S. Tschierlei, S.-P. Luo, K. Grabow, A. Kruth, V. Brüser, H. Junge, S. Lochbrunner, and M. Beller, "Photocatalytic Hydrogen Production with Copper Photosensitizer - Titanium Dioxide Composites", Chem. Cat. Chem. 6 (2014), 82.

S. I. Bokarev, D. Hollmann, A. Pazidis, A. Neubauer, J. Radnik, O. Kühn, S. Lochbrunner, H. Junge, M. Beller, and A. Brückner, "Spin Density Distribution after Electron Transfer from Triethylamine to an $[Ir(ppy)_2(bpy)]^+$ Photosensitizer during Photocatalytic Water Reduction", Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014), 4789.

D. Hollmann, M. Karnahl, S. Tschierlei, K. Kailasam, M. Schneider, J. Radnik, K. Grabow, U. Bentrup, H. Junge, M. Beller, S. Lochbrunner, A. Thomas, and A. Brückner, "Structure-Activity Relationships in Bulk Polymeric and Sol-Gel-Derived Carbon Nitrides during Photocatalytic Hydrogen Production", Chemistry of Materials 26 (2014), 1727.

A. Neubauer, G. Grell, A. Friedrich, S. Bokarev, P. Schwarzbach, F. Gärtner, A.-E. Surkus, H. Junge, M. Beller, O. Kühn, and S. Lochbrunner, "Electron and Energy Transfer Processes in a Photocatalytic System Based on an Ir(III)-Photosensitizer and an Fe-catalyst", J. Phys. Chem. Lett. 5 (2014), 1355.

S. Fischer, D. Hollmann, S. Tschierlei, M. Karnahl, N. Rockstroh, E. Barsch, P. Schwarzbach, S.-P. Luo, H. Junge, M. Beller, S. Lochbrunner, R. Ludwig, and A. Brückner, "Death and Rebirth: Photocatalytic Hydrogen Production by a Self-Organizing Copper-Iron System", ACS Catal. 4 (2014), 1845.

D. Schallenberg, A. Neubauer, E. Erdmann, M. Tänzler, A. Villinger, S. Lochbrunner, and W. W. Seidel, "Energy Transfer in Dinuclear Ru/Ni, Ir/Ni and Ir/Pt Complexes with Bridging Phenanthroline-5,6-dithiolate: Synthesis, Structure, and Electrochemical and Photophysical Behavior", Inorg. Chem. 53 (2014), 8859.

S. Tschierlei, M. Karnahl, N. Rockstroh, H. Junge, M. Beller, and S. Lochbrunner, "*Substitution-Controlled Excited State Processes in Heteroleptic Copper(I) Photosensitizers Used in Hydrogen Evolving Systems*"; ChemPhysChem 15 (2014), 3709.

Y. Wang, M. F. Ibad, H. Kosslick, J. Harloff, T. Beweries, J. Radnik, A. Schulz, S. Tschierlei, S. Lochbrunner, and X. Guo, "*Synthesis and comparative study of the photocatalytic performance of hierarchically porous polymeric carbon nitrides*"; Micropor. Mesopor. Mat. 211 (2015), 182.

Teilprojekt Lochbrunner und Kühn:

Unterprojektleiter: Prof. Dr. Oliver Kühn, Institut für Physik

1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

Ziel der theoretischen Untersuchungen war es, gemeinsam mit den experimentellen Partnern im Projekt, die Elementarschritte (siehe Abbildung unten) für ein von Beller und Mitarbeitern entwickeltes photokatalytisch aktives System aufzuklären. Die Zuwendung wurde im Wesentlichen zur Finanzierung von Personalkosten genutzt, wobei mit Dr. Sergey Bokarev ein hervorragender Nachwuchswissenschaftler für das Projekt gewonnen werden konnte. In das Projekt waren Studenten im Rahmen von Bachelor- bzw. Masterarbeiten sowie als wissenschaftliche Hilfskräfte eingebunden.

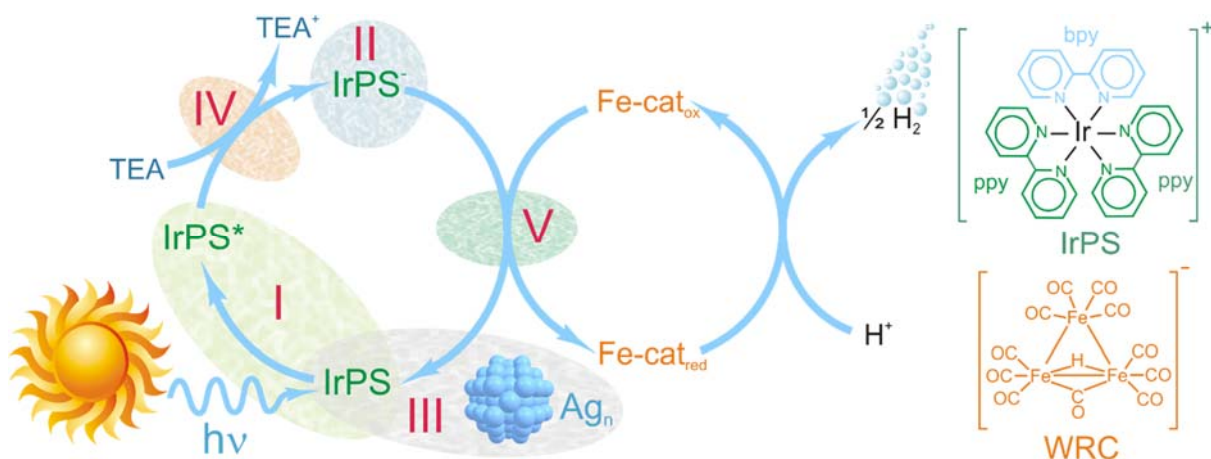


Abb. 2: Untersuchtes photokatalytisches System

Die wichtigsten Ergebnisse sind im Weiteren zusammengefasst, eine ausführliche Darstellung findet sich in dem Übersichtsartikel für *Coordination Chemistry Reviews* (Bokarev, 2015).

I-III. Lichtabsorption durch den PS in oxidiert und reduzierter Form sowie in Verbindung mit Metallclustern

Exemplarisch wurde der Photosensibilisator $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ IrPS untersucht. Dieses Modell wurde zunächst genutzt, verschiedene Methoden der Quantenchemie zu testen (Bokarev, 2012). Dabei stellte es sich heraus, dass die Dichtefunktionaltheorie (DFT) einen sehr guten Kompromiss zwischen Genauigkeit und Aufwand liefert. Dies gilt jedoch nur unter der Voraussetzung, dass so genannten korrigierte Funktionale eingesetzt werden (long-range corrected – LC Funktionale wie LC-BLYP). Diese Korrektur führt zu einer deutlich verbesserten Beschreibung von Ladungstransfer (CT) Zuständen, ist jedoch systemspezifisch. Dieser Aspekt, sowie die damit in Zusammenhang stehende Optimierung des Korrekturbeitrags, wurden in (Bokareva, 2015) ausführlich dargestellt.

Das Absorptionsspektrum des IrPS ist im Bereich von 2.0 – 4.2 eV durch intensive Beiträge auf Grund von $d(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{ppy})$ CT Übergängen gekennzeichnet. Der für den Photokatalysezyklus relevante CT Triplettzustand (spinverbotener $S_0 \rightarrow T_1$ Übergang mit $d(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ Charakter) befindet sich bei 2.4 eV. Die reduzierte Form des IrPS wurde in (Bokarev, 2014) eingehender untersucht. Die besondere Relevanz dieser Arbeit ergibt sich daraus, dass die theoretischen *ab initio* Resultate mit einer Vielzahl von im Konsortium verfügbaren spektroskopischen Methoden in Verbindung gesetzt wurden, wodurch der Schluss auf eine Liganden-Lokalisierung der Spindichte des ungepaarten Elektrons in einem $\pi^*(\text{bpy})$ Orbital, mit nur geringen Anteilen am Metallzentrum, aus komplementären Blickwinkeln untermauert wurde. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die für die optischen und Redoxigenschaften relevanten Molekülorbitale nicht identisch sind. Diese Tatsache legt im Sinne unserer Ausgangshypothese, d.h. einer *in silico* Optimierbarkeit des Photokatalysezyklus, nahe, dass eine chemische Modifikation der ppy bzw. bpy Liganden eingesetzt werden kann, um die optischen (insbesondere Überlapp mit Sonnenspektrum) bzw. Redoxigenschaften des Photosensibilisators gezielt zu verändern.

Im Bereich der heterogenen Katalyse ist die Verwendung von Metallclustern als photoaktiver Bestandteil des Katalysezyklus' vielversprechend. Im Rahmen des Projekts wurde exemplarisch das System IrPS@Ag_n untersucht. Obwohl die Wechselwirkung der Subsysteme vom van der Waals Typ und damit schwach ist, unterscheiden sich die elektronischen Eigenschaften für IrPS@Ag_n stark von denen der Subsysteme (Bokareva, 2012). Dies gilt insbesondere für die untersuchten kleineren Metallcluster. Für geradzahlige *n* ist das HOMO auf dem Ag Cluster lokalisiert, während sich das LUMO auf dem bpy Liganden befindet. Für ungeradzahlige *n* hat der Grundzustand CT Charakter [Ir(ppy)₂(bpy⁻)]⁰ · Ag_n⁺ und das HOMO entspricht dem π*(bpy) Orbital, während das LUMO sich auf dem Ag_n Cluster befindet. Dieses gerade/ungerade Verhalten spiegelt sich in einer Reihe von wichtigen Eigenschaften wider (HOMO–LUMO Lücke, Bindungsenergien, Struktur). Hinsichtlich der Absorptionsspektren kann festgehalten werden, dass der spektrale Bereich für IrPS@Ag_n deutlich größer ist, wobei der Effekt des Ag_n Clusters auf das Spektrum des IrPS nicht additiv ist (Bokarev, 2015).

Für die theoretische Beschreibung der Bindung von Photosensibilisatoren an Metallcluster ist die Berücksichtigung der Dispersionwechselwirkung von großer Bedeutung. Im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie wird diese in der Regel als empirische Korrektur einbezogen. Dazu greift man oft auf Parameter zurück, die nicht für das spezifische System entwickelt wurden. Dies war die Motivation, für das System IrPS@Ag_n die entsprechenden Dispersionsparameter zu bestimmen, die dann genutzt wurden, um Bindungsenergien für Cluster bis zu *n*=92 zu bestimmen (Bokareva 2014). Damit ist es nun möglich, derartige Hybridsysteme für Clustergrößen zu untersuchen, die auch experimentell zugänglich sind.

IV. Elektronentransfer zwischen Opfersubstanz und PS

Die Elektronentransferreaktion zwischen IrPS und der Opfersubstanz (Triethylamin) konnte mit Hilfe von systematischen DFT-Rechnungen gemeinsam mit den experimentellen Partnern publiziert werden (Neubauer, 2014). Die systematischen Untersuchungen von Bindungsenergien und Parametern des Ladungstransfers (Erstellung einer dreidimensionalen Projektion dieser Größen auf eine um den IrPS gelegten Kugeloberfläche) lieferten, im Einklang mit dem Experiment, eine Erklärung für die relativ geringe Rate des Elektronentransfer. Letztere hängt damit zusammen, dass es nur wenige Bereiche auf der Kugeloberfläche gibt, für die eine Bindung möglich ist. Diese Bereiche fallen jedoch nicht mit den Konfigurationen für einen effizienten Elektronentransfer zusammen. Die in (Neubauer, 2014) vorgestellte Projektionsmethode kann im Prinzip zur systematischen Untersuchung bzw. Optimierung von IrPS/Opfersubstanz-Systemen genutzt werden.

V. Wechselwirkung zwischen PS und Katalysator

Für den Schritt V stellte sich die Frage nach der photoaktiven Form des Katalysators, da letzterer durch eine Reihe von Zwischenreaktionen umgewandelt wird? In (Fischer, 2015) wurde dieser Aspekt analog zum Elektronentransfer im IrPS/Opfersubstanz-System untersucht, d.h. Bindungsenergien und Anregungsenergien der für den Elektronentransfer verantwortlichen Dublettzustände wurden mit DFT Methoden für die Kombination des reduzierten IrPS mit den drei Eisenkarbonylverbindungen [HFe(CO)₄]⁻, [HFe₂(CO)₇]⁻ und [HFe₃(CO)₁₁]⁻ bestimmt. Diese Berechnungen deuten, gemeinsam mit den experimentellen Resultaten, darauf hin, dass die Wahrscheinlichkeit des für den Photokatalysezyklus wichtigen Ladungstransfers für die Fe₂ und Fe₃ Systeme im Vergleich zum Fe-Monomer größer ist und zukünftige Optimierungen des Katalysators an deren Stabilität ansetzen sollten.

Weitere Entwicklungen:

Übergangsmetallverbindungen spielen eine fundamentale Rolle in der Photokatalyse. Die Charakterisierung der elektronischen Struktur basiert oftmals auf optischer Spektroskopie, die nur die, in der Regel delokalisierten, Valenzelektronen adressiert. Ein besseres Verständnis der Bindung des Metallzentrums an die Liganden oder der Wechselwirkung mit Lösungsmittelmolekülen kann mit Hilfe der weichen Röntgenspektroskopie an Mikrojets erzielt werden. Zur theoretischen Beschreibung derartiger Röntgenspektren wurde im Rahmen des Projekts ein Simulationsprotokoll entwickelt. Anwendungen zur Solvatation von Fe²⁺ (Atak, 2013) sowie zur Metall-Ligandenbindungen im Modellkatalysator Fe(CN)₆ (Engel, 2014) konnten publiziert werden.

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Anteile der verschiedenen Positionen des zahlenmäßigen Nachweises sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

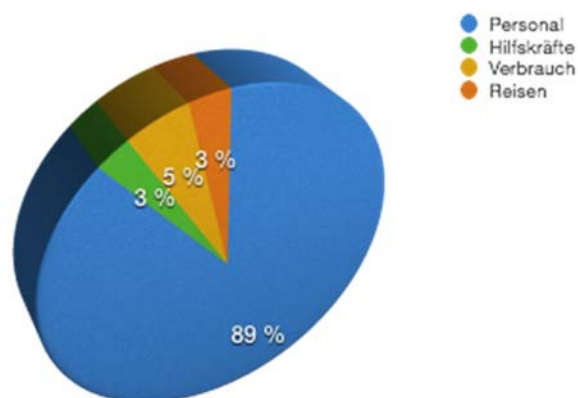


Abb. 3: Verteilung der Ausgaben

Der weitaus größte Teil der Kosten ist durch Personalausgaben entstanden. Deutlich nachrangig sind die Bereiche Verbrauch, studentische Hilfskräfte und Dienstreisen. Investitionen wurden nicht getätigt.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Notwendigkeit und Angemessenheit werden dadurch verdeutlicht, dass das verfolgte Konzept der Aufklärung von wichtigen Elementarschritten eines exemplarischen Photokatalysezyklus in Fachkreisen sehr positiv aufgenommen wurde. Neben Präsentationen auf internationalen Konferenzen und regulären Publikationen, wurde ein eingeladener Übersichtsartikel in *Coordination Chemistry Reviews* (impact factor 12.2) veröffentlicht, der die theoretischen Arbeiten zum Projekt zusammenfasst (Bokarev, 2015).

4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Ein unmittelbarer Nutzen kann für die theoretische Grundlagenforschung festgestellt werden. Aus dem Projekt resultieren eine Reihe von Simulationsprotokollen (Berechnung von elektronischen Zuständen von metallorganischen Komplexen, systematische Untersuchung von Elektronentransferprozessen, Bestimmung von Röntgenspektren), die für Folgeprojekte zur Verfügung stehen werden.

5. Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt bei anderen Stellen

Die theoretische Grundlagenforschung im Bereich der Photokatalyse ist ein aktives Forschungsfeld. Insofern wurden in den vergangenen Jahren natürlich eine Vielzahl von Anwendungen publiziert. Auf der methodischen Seite sind insbesondere die Entwicklungen im Bereich der Dichtefunktionaltheorie (long-range corrected functionals) zu nennen (siehe Z.B. Arbeiten von Körzdörfer aus Potsdam), die auch von uns aufgegriffen wurden.

6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Atak, K., Bokarev, S.I., Gotz, M.D., Golinak, R., Lange, K.M., Engel, N., Dantz, M., Suljoti, E., Kühn, O., Aziz, E.F., 2013. *The Nature of the Chemical Bond of Aqueous Fe₂⁺ Probed by Soft X-ray Spectroscopies and Ab Initio Calculations*. J. Phys. Chem. B 117, 12613.

Bokarev, S.I., Bokareva, O.S., Kühn, O., 2012. Electronic excitation spectrum of the photosensitizer [Ir(ppy)₂(bpy)]⁺. J. Chem. Phys. 136, 214305.

Bokarev, S.I., Kühn, O., Lochbrunner, S., Junge, H., Beller, M., 2014. *Spin density distribution after electron transfer from triethylamine to an [Ir(ppy)₂(bpy)]⁺ photosensitizer during photocatalytic water reduction*. PhysChemChemPhys 16, 4789–4796.

- Bokarev, S.I., Bokareva, O.S., Kühn, O., 2015. *A theoretical perspective on charge transfer in photocatalysis. The example of Ir-based systems*. Coordination Chemistry Reviews. doi:10.1016/j.ccr.2014.12.016
- Bokareva, O.S., Bokarev, S.I., Kühn, O., 2012. *Electronic excitation spectra of the $[Ir(ppy)_2(bpy)]^+$ photosensitizer bound to small silver clusters Ag_n ($n = 1-6$)*. PhysChemChemPhys 14, 4977.
- Bokareva, O.S., Grell, G., Bokarev, S.I., Kühn, O., 2015. *Tuning Range-Separated Density Functional Theory for Photocatalytic Water Splitting Systems*. J. Chem. Theory Comput. 11, 1700–1709.
- Bokareva, O.S., Kühn, O., 2014. *DFT-D investigation of the interaction between Ir (III) based photosensitizers and small silver clusters Ag_n ($n= 2-20, 92$)*. Chem. Phys. 435, 40–48.
- Engel, N., Bokarev, S.I., Suljoti, E., Garcia-Diez, R., Lange, K.M., Atak, K., Golnak, R., Kothe, A., Dantz, M., Kühn, O., Aziz, E.F., 2014. *Chemical Bonding in Aqueous Ferrocyanide: Experimental and Theoretical X-ray Spectroscopic Study*. J. Phys. Chem. B 118, 1555–1563.
- Fischer, S., Bokareva, O. S., Barsch, E., Bokarev, S. I., Kühn, O., Ludwig, R., 2015. *Mechanistic Study of Photocatalytic Hydrogen Generation with Simple Iron Carbonyls as Water Reduction Catalysts*, submitted
- Neubauer, A., Grell, G., Friedrich, A., Bokarev, S.I., Schwarzbach, P., Gärtner, F., Surkus, A.-E., Junge, H., Beller, M., Kühn, O., Lochbrunner, S., 2014. *Electron- and Energy-Transfer Processes in a Photocatalytic System Based on an Ir(III)-Photosensitizer and an Iron Catalyst*. J. Phys. Chem. Lett. 1355–1360.

Teilprojekt Meiwes-Broer:

Unterprojektleiter: Prof. Dr. Karl-Heinz Meiwes Broer, Institut für Physik

1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

AP Me-1: STM und STS an verfügbaren Katalysatormaterialien und

AP Me-2: Präparation nanokatalytischer Systeme

Ein Schwerpunkt der Arbeiten zu Beginn des Vorhabens lag in der Analyse von Clustern und Nanopartikeln, die für die Photokatalyse von Relevanz sind. So wurden in Zusammenarbeit mit dem LIKAT Palladiumpartikel auf TiO_2 sowie Platinpartikel auf Al_2O_3 im Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Weiterhin steht der Arbeitsgruppe mit dem neuen Atomkraftmikroskop (AFM) ein sehr flexibles Werkzeug zur Verfügung, um Strukturen im Größenbereich von unter einem Nanometer bis hin zu Mikrometern darzustellen. Es zeigt sich, dass der Probendurchsatz mit dem AFM wesentlich größer ist verglichen mit dem STM, so dass neben dem TEM das AFM in Zukunft als Standardmethode betrieben werden soll.

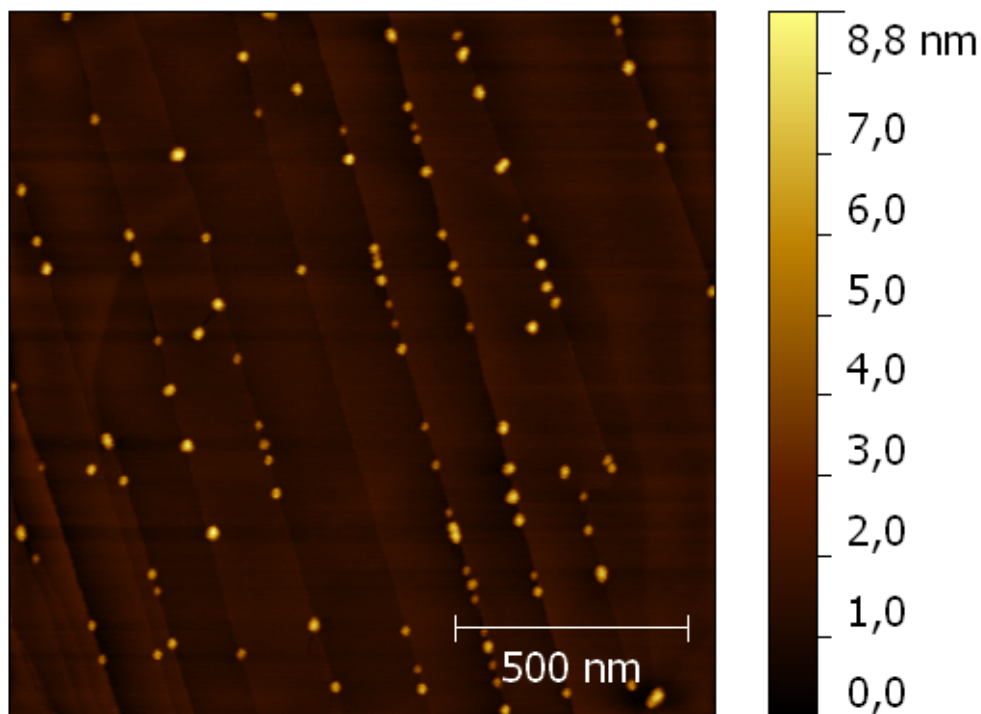


Abb. 4: AFM-Aufnahme von Kupfer-Nanopartikel auf Graphit

Hinsichtlich der Präparation nanokatalytischer Systeme konnte die neue Partikelquelle in Betrieb genommen werden. In einem Magnetron-Sputterkopf erzeugte Partikel werden zu einem Ionenstrahl geformt, in einem elektrostatischen Quadrupol nach der Größe selektiert und im Hochvakuum auf einem Substrat deponiert. Die obige Abbildung zeigt eine AFM-Aufnahme von mit der neuen Anlage erzeugten und massensepariert deponierten Kupfer-Nanopartikeln auf Graphit.

Aufgrund der hohen Anforderungen an der Menge des verfügbaren Materials für optische und katalytische Untersuchungen wurde die Clusterproduktion und die Strahlführung so optimiert, dass nun auch massenselektierte Cluster mit hoher Dichte auf verschiedenen Substraten geträgert werden können. Die Massenselektion wurde anhand von Elektronenbeugung (RHEED) und Rastersondenmikroskopie (SPM) charakterisiert, so dass für verschiedene Partikelmaterialien die erforderliche Clustergröße flexibel angepasst werden kann [Hartmann 2012]. Somit ist der Meilenstein Me-MS 1 für 2011 plangemäß erreicht worden. Die Ergebnisse wurden auf verschiedenen Tagungen vorgestellt, darunter die Frühjahrstagung der DPG in Dresden, die ACSIN in St. Petersburg und die CERF in Rostock.

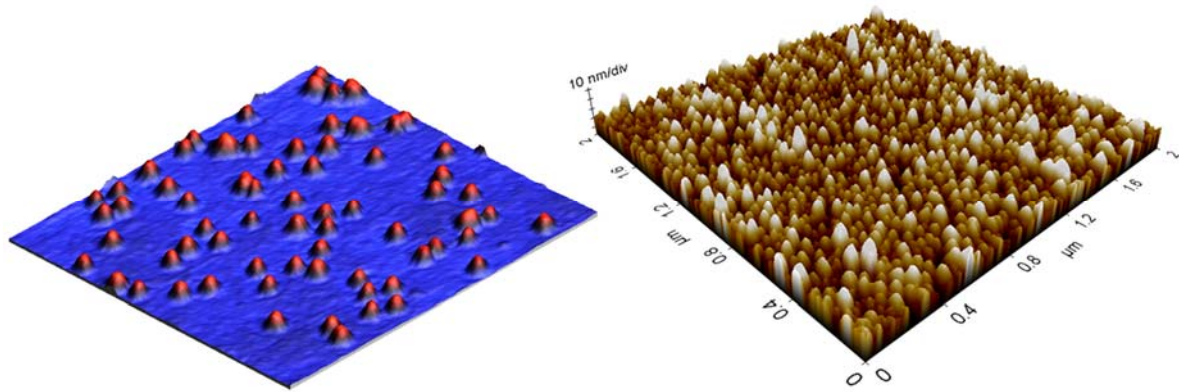


Abb. 5: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von Silber- und Kupferpartikel auf Glas

Die Abbildung zeigt exemplarisch zwei rasterkraftmikroskopische Aufnahmen massenselektierter und deponierter Cu Partikel mit geringer (links) bzw. Ag Partikel mit hoher (rechts) Belegung auf Glas.

Bei auf Glassubstraten aufgebrachtten Ag-Clustern wurde eine signifikante zeitliche Veränderung der optischen Spektren beobachtet, sowohl bei der Anwesenheit von Photosensibilisatoren als auch für die reinen Partikel. In einer Kollaboration mit Prof. V. N. Popok (Aalborg, Dänemark) wurden daraufhin Substrate mit einer Schicht funktionalisiert, die auf Basis von Silanen die deponierten Partikel weitgehend immobilisieren. Die Absorptionsspektren weisen Signaturen auf, die ohne Funktionalisierung nur direkt nach der Deposition auftraten; zudem sind die Signaturen deutlicher ausgeprägt. Dies zeigt, dass die zeitliche Veränderung der Ag-Cluster auf Diffusions- bzw. Reifungseffekte zurückzuführen sind und unterstreicht die Notwendigkeit von Stabilisierungskonzepten für heterogene katalytische Systeme, die deponierte Nanopartikel enthalten.

Neben metallischen Partikeln sind dielektrische und halbleitende Nanopartikel in den Experimenten untersucht worden. Zwar besteht prinzipiell die Möglichkeit, solche Proben ebenfalls mit der Magnetron-Clusterquelle zu präparieren, für erste Studien wurde aber auf leicht erhältliche Partikel in einer kolloidalen Lösung zurückgegriffen. Eine Gruppe stellte die Metalloxide TiO_2 und ZnO dar, die aufgrund der dielektrischen Eigenschaften eine signifikante Nahfeldüberhöhung, wegen der großen Bandlücke aber ein stark reduziertes resonantes Quenching aufweisen sollten. Die zweite Gruppe sind Halbleiter-Quantenpunkte, welche je nach Herstellungsbedingungen in der Größe der Bandlücke variabel sind. Es wurden Experimente zur Abhängigkeit optischer Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Partikelgröße und -Material durchgeführt, mit dem Ziel der Optimierung des spektralen Überlapps zwischen Partikel und photoaktiven Molekülen. Für Kombinationen von Quantenpunkten und Farbstoffen in Lösung weisen die Spektren auf eine signifikante Fluoreszenzerhöhung unter Anwesenheit der Partikel hin (Abb. 6). Diese Ergebnisse bilden die Grundlage zur Auswahl der Materialkombinationen, die im nächsten Schritt auf heterogene Systeme übertragen werden.

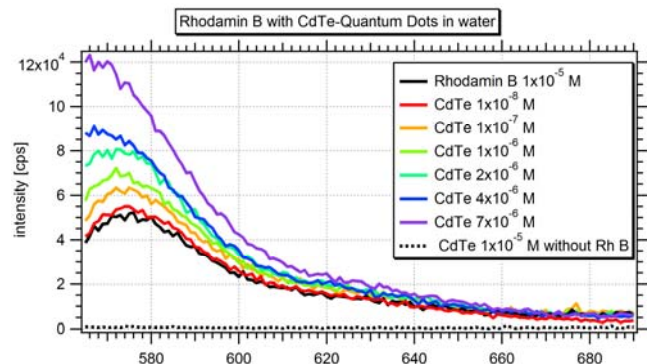


Abb. 6: Fluoreszenz-Spektren von Rhodamin B unter Zugabe von CdTe Quantenpunkten in Wasser. Die Daten weisen auf eine um den Faktor >2 erhöhte Rhodamin-Fluoreszenz bei höheren CdTe-Konzentrationen hin.

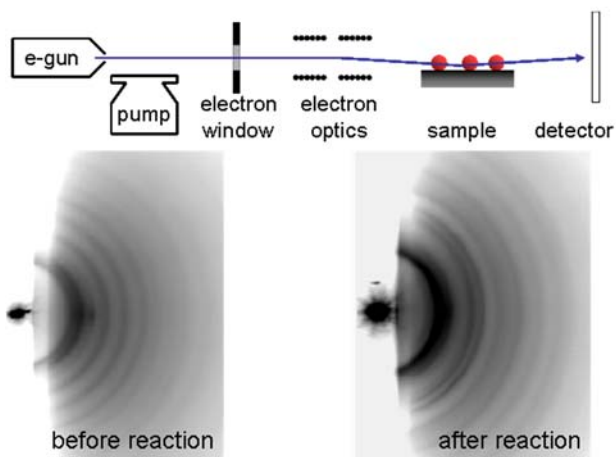


Abb. 7: Schema des Aufbaus (oben) und gemessene Beugungsbilder (unten) des in-situ RHEED Experiments. Deutlich ist der Unterschied der Struktur der reagierten Partikel (unten rechts) im Vergleich zu den frisch deponierten Partikeln (unten links) zu sehen. Dies kennzeichnet den Übergang zu einer Co_3O_4 Spinel-Struktur.

Um die elektronischen und katalytischen Eigenschaften von Metall- und Metalloxid-Nanopartikeln mit deren Struktur korrelieren zu können, wurden Experimente mittels hochenergetischer Elektronenbeugung (RHEED) an geträgerten Nanopartikeln auf unterschiedlichen Oberflächen durchgeführt. Die bestehende Anlage würde dafür so modifiziert, dass die Partikel nicht nur im Vakuum, sondern *in-situ* unter reaktiven Bedingungen untersucht werden können. Dabei hatte sich herausgestellt, dass die mit der neu aufgebauten Magnetron-Sputterquelle erzeugten Teilchenensembles aus unterschiedlichen koexistierenden Kristallstrukturen und Stöchiometrien bestehen. Durch Einstellung der Umgebungsbedingungen (Reaktant, Druck, Temperatur) war es möglich, die Partikel-Zusammensetzung und ihre Struktur zu verändern, so dass eine bestimmte Spezies dominiert.

Aufbauend auf diese Experimente wurde in der Folgezeit die Kontrolle über die Partikelstruktur optimiert. Dazu wurden die Cluster massenselektiert deponiert und zyklisch reversible Reaktionen auf ein und demselben Substrat durchgeführt. So konnte nicht nur die Struktur kontrolliert, sondern darüber hinaus präzise Werte für die effektiven Nanopartikel-Aktivierungsenergien erzielt werden.

Ein Schlüsselresultat ist die Rolle der Partikel-Morphologie auf die katalytische Aktivität des Clustermaterials in Abhängigkeit von der Partikelgröße. Dabei wurde deutlich, dass die genaue Partikelmorphologie einen dominierenden Einfluss auf die Reaktion haben kann [Bartling et al., 2015; Bartling et al., eingereicht]. Diese Erkenntnisse liefern zum einen ein detailliertes Verständnis des katalytischen Mechanismus, eröffnen zum anderen aber auch einen weiteren Ansatz, katalytische Prozesse über die innere Teilchen-Struktur zu optimieren.

**AP Me-3: Photoemissions-Elektronenmikroskopie (PEEM) und
AP Me-4: Ultrakurzeitdynamik in der Photoabsorption**

Wie in der Vorhabenbeschreibung in Aussicht gestellt ist es gelungen, im Großgeräteprogramm (Großgeräte der Länder nach Art. 143 c GG) ein Photoemissions-Elektronenmikroskop (PEEM) einzuwerben. Damit bekommt das Vorhaben die Fähigkeit, Nanostrukturen, Cluster und molekulare Komplexe auf Oberflächen umfassend zu untersuchen. Insbesondere betrifft dieses bisher unzugängliche Informationen über elektronische Eigenschaften von Nanopartikeln unter Photoanregung. Das PEEM wurde in engem Dialog mit dem Hersteller im Detail konzipiert und im Frühjahr 2011 an seinem Bestimmungsort installiert. Es folgten die Inbetriebnahme und erste Testmessungen, die die geforderte Ortsauflösung bestätigten.

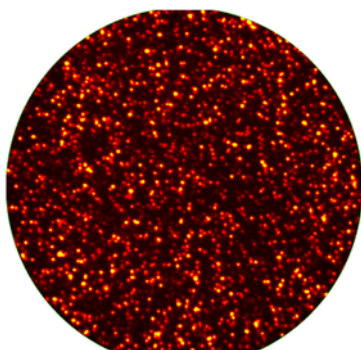


Abb. 8: Photoemissions-Elektronenmikroskopie-Aufnahme deponierter Ag-Cluster auf Siliciumoxid. Das Sichtfeld beträgt $10 \mu\text{m}$. Durch die Verwendung eines UV-Lasers kann die Elektronenemission einzelner Cluster unterschieden werden.

Nach der Inbetriebnahme des Photoemissions-Elektronenmikroskops wurde für die Anregung ein Femtosekunden-Lasersystem aufgebaut und erste Zweiphotonen-Photoemissions-Experimente durchgeführt. Dabei konnten auf Ag-Strukturen sowohl propagierende Oberflächenplasmonen als auch lokalisierte Partikel-Plasmonenresonanzen abgebildet werden. Anstelle der ursprünglich geplanten Helium-Entladungslampe wurde ein fokussierter Dauerstrich-UV-Laser verwendet, der die Abbildung einzelner Cluster von wenigen Nanometern Durchmesser in einem nicht-resonanten Ein-Photonen-Prozess ermöglichte (Abb. 8). Die Ergebnisse sind auf verschiedenen nationalen und internationalen Tagungen vorgestellt worden, darunter die Frühjahrstagung der DPG, die ISSPIC in Leuven und die CSI-Tagung in Lyon.

Die Arbeiten im AP Me-3 betrafen vor allem den Aufbau eines Lasersystems, das den simultanen Zugang zu räumlicher und zeitlicher bzw. räumlicher und energetischer Information eröffnet. Im Sonderforschungsbereich SFB652 *Starke Korrelationen und kollektive Phänomene im Strahlungsfeld: Coulombsysteme, Cluster und Partikel* konnte ein dediziertes Femtosekunden-Lasersystem eingeworben werden, das neben der Möglichkeit zur Einstellung der Anregungswellenlänge auch eine um einen Faktor 15 höhere Pulsenergie bietet als der bisher verwendete Aufbau.

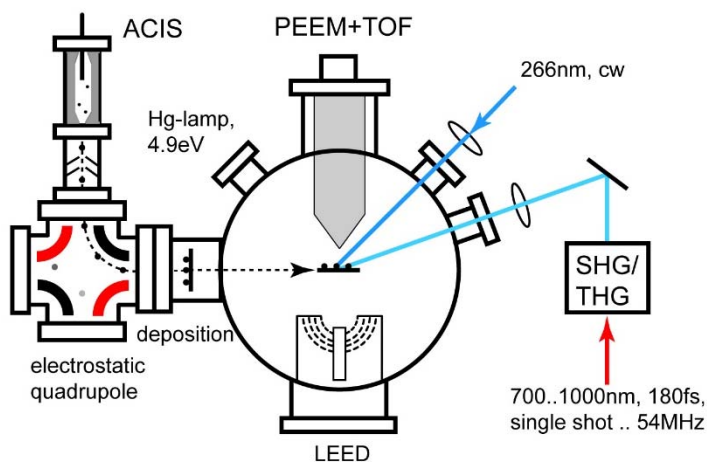


Abb. 9: Darstellung des aktuellen Stands des PEEM- Aufbaus.

Der grundlegende Aufbau ist in der obigen Abbildung zu sehen. Damit wurden nun Experimente zur Erzeugung von Laserpulsen mit einer variablen Repetitionsrate, einstellbarer Wellenlänge und nachfolgende Frequenzverdopplung und -verdreifachung erfolgreich durchgeführt

Im nächsten Schritt wurde das System für zeitaufgelöste Untersuchungen erweitert. Da sich herausstellte, dass die relevanten dynamischen Prozesse auf Zeitskalen im Nano- und Mikrosekundenbereich stattfinden, musste eine neue Strategie entwickelt werden, die auf der systematischen Variation der Laser-Repetitionsrate basiert. Dadurch stand ein System zur Verfügung, mit dem dann Anregungen in metallischen Nanopartikeln und organischen Molekülen mit simultaner Orts-, Energie-, und Zeitinformationen untersucht wurden. Mit Hilfe dieses direkten Zuganges konnten schließlich die Prozesse der initialen Anregung bei der Plasmon-verstärkten Photokatalyse analysiert werden.

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die größte Position stellen die Personalkosten dar. Mit ihnen wurden als promovierter Wissenschaftler Vladimir Popok und als Doktoranden Stephan Bartling und Stefan Polei bezahlt. Dabei wurden diese Personen nur teilweise über Light2Hydrogen und teilweise durch andere Projekte im Umfeld der Photokatalyse finanziert. Herr Popok ist mittlerweile Professor an der Universität Aalborg in Dänemark und Herr Polei hat seine Promotion erfolgreich abgeschlossen.

Mit einer Reihe von Hilfskräften wurden die Wissenschaftler in ihrer Arbeit unterstützt. Wichtig war aber auch, dass dadurch Studenten für das Projekt gewonnen werden konnten.

Die Investitionsmittel wurden eingesetzt, um wie beantragt das Rasterkraftmikroskop zu beschaffen, mit dem die geträgerten Clusterproben charakterisiert wurden. Das Vorhaben profitierte aber auch von anderen Investitionen, nämlich dem PEEM und dem neuen Lasersystem, die durch das Forschungs Großgeräteprogramm und dem SFB652 finanziert wurden.

Zu den Sachausgaben trugen vor allem Kleinteile wie Dichtungen, Ventile und Messröhren bei, die für den Betrieb der Vakuumpreparationsanlage benötigt werden. Ein weiterer wichtiger Posten sind Targetmaterialien wie Gold und Silber sowie Chemikalien.

Die Reisemittel wurden für internationale Tagungen und Projekttreffen eingesetzt.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Da bei Nanostrukturen, wie sie Cluster auf Oberfläche darstellen, die exakte Form ebenso wie die Wechselwirkung mit der Oberfläche für deren Aktivität eine entscheidende Rolle spielen, müssen Methoden mit hoher Ortsauflösung eingesetzt werden. Ebenso müssen die Arbeiten im Vakuum durchgeführt werden, damit zum einen die Metallpartikel bei der Präparation nicht oxidieren und zum anderen Photoelektronenspektroskopie eingesetzt werden kann, um die elektronische Struktur und Dynamik der Partikel zu vermessen, von denen ihre Wechselwirkung mit den Reaktanten abhängt. Somit sind die eingesetzten experimentellen Strategien essentiell, um belastbare Aussagen über die Mechanismen zu erhalten, die für die katalytische Aktivität von Metallpartikeln verantwortlich sind.

4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Der wesentliche Nutzen dieses Unterprojekts ist ein besseres Verständnis der Präparation und Aktivität metallischer Nanopartikel auf Trägermaterialien. Die erhaltenen Ergebnisse sind mittlerweile auf Konferenzen präsentiert und zum größten Teil in Fachzeitschriften veröffentlicht worden. Da viele katalytische Systeme durch Zugabe von metallischen Nanopartikeln verbessert werden, sind die Ergebnisse relevant für das Design solcher Systeme, wie sie auch vom LIKAT betrieben wird. Ein wirtschaftlicher Nutzen ergibt somit durch die Anwendung der Ergebnisse durch die anderen Partner. Wissenschaftlich sind nun beste Voraussetzungen geschaffen, um in Zusammenarbeit mit den anderen Rostocker Partnern die Thematik in neuen Verbundprojekten weiter zu verfolgen. Entsprechende Planungen, die das interdisziplinäre Department "Life, Light, and Matter" der Universität als Plattform nutzen, sind bereits im Gange und werden die Strukturbildung am Standort weiter voranbringen.

5. Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt bei anderen Stellen

Durch projektbegleitende Literaturrecherchen wurden die aktuellen Entwicklungen konstant verfolgt und auf den Nutzen für das Projekt hin beurteilt. Allerdings gab es dabei keine Erkenntnisse, die zu einer Änderung des Forschungsplans Anlass gaben.

6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

H. Hartmann, V. N. Popok, I. Barke, V. von Oeynhausen und K.-H. Meiwes-Broer, "*Design and capabilities of an experimental setup based on magnetron sputtering for formation and deposition of size-selected metal clusters on ultra-clean surfaces*", Rev. Sci. Instrum. 83, 073304 (2012).

S. Bartling, C. Yin, I. Barke, K. Oldenburg, H. Hartmann, V. v. Oeynhausen, M.-M. Pohl, K. Houben, E. C. Tyo, S. Seifert, P. Lievens, K.-H. Meiwes-Broer, and S. Vajda, "*Pronounced Size Dependence in Structure and Morphology of Gas-Phase Produced, Partially Oxidized Cobalt Nanoparticles under Catalytic Reaction Conditions*", ACS Nano 9, 5984 (2015).

P. Fojan, M. Hanif, S. Bartling, H. Hartmann, I. Barke, and V. N. Popok, "*Supported silver clusters as nanoplasmonic transducers for protein sensing*", Sens. Act. B 212, 377 (2015).

S. Bartling, M.-M. Pohl, K.-H. Meiwes-Broer, and I. Barke, "*Morphological Impact on the Reaction Kinetics of Size-Selected Cobalt Oxide Nanoparticles*", J. Chem. Phys., eingereicht.

III. Erfolgskontrollbericht

1. Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen

Eine ausreichende, sichere und umweltverträgliche Bereitstellung von Energie stellt derzeit eine der zentralen Herausforderungen unserer Gesellschaft dar. Die photokatalytische Wasserspaltung ist ein vielversprechender Ansatz, um dieser Herausforderung zu begegnen. In dem Verbundprojekt Light2Hydrogen wurden die Grundlagen für eine Technologie entwickelt, um auf photokatalytischer Basis unter Nutzung des Sonnenlichtes Wasserstoff aus Wasser herzustellen. Der Wasserstoff wird dabei ohne Freisetzung von Treibhausgasen erzeugt und steht dann als sekundärer Energieträger zur Verfügung.

Der Beitrag des Teilprojekts 1 "Wasserspaltung – Theorie, Modellierung, Mechanismen" des Vorhabens Light2Hydrogen ist das mechanistische Verständnis der photokatalytischen Prozesse. Diese Forschungsarbeiten wurden wesentlich durch die Arbeitsgruppen der Universität getragen. Die dabei gewonnen Erkenntnisse wurden von den anderen Verbundpartnern genutzt, um die photokatalytischen System weiterzuentwickeln und bezüglich ihrer Leistung zu verbessern.

Eine erfolgreiche Strukturbildung war ebenfalls eine zentrale Aufgabe des Vorhabens. Dies ist dem Rostocker Verbund Light2Hydrogen hervorragend gelungen. So hat der Verbund durch die intensive Zusammenarbeit zwischen dem Leibniz-Institut für Katalyse (LIKAT) und den Arbeitsgruppen der Universität Rostock erreicht, dass die Photokatalyse zu einem Schwerpunkt im Forschungsfeld des Departments "Life, Light, and Matter" der Interdisziplinären Fakultät der Universität geworden ist und dabei eine nachhaltige Zusammenarbeit mit dem LIKAT institutionalisiert wurde. Im Rahmen von Light2Hydrogen konnte sich so vor Ort eine starke Expertise zur Thematik bilden, die sich insbesondere in Form einer hohen Anzahl von qualifizierten Mitarbeitern und einer exzellenten Forschungsinfrastruktur darstellt.

2. Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und gesammelte wesentliche Erfahrungen

Folgende technische Entwicklungen konnten im Rahmen des Projektes durchgeführt werden

- Erzeugung einer geeigneten chemischen und physikalischen Umgebung für quantenchemische Berechnungen des Photosensibilisators
- Aufbau und Inbetriebnahme der Stopped-Flow Rapid Scan Infrarot-Spektroskopie zur Untersuchung von katalytischen Prozessen auf der Zeitskala von Millisekunden
- Messverfahren für ultraschnelle Prozesse in homogenen und heterogenen photokatalytischen Systemen
- Implementierung eines Aufbaus zur zeitaufgelösten Messung der Lumineszenz mittels einer Streak-Kamera
- Apparatur für zeitaufgelöste Absorptionmessungen im Nano- und Mikrosekundenbereich
- Berechnung elektronischer Zustände von Photosensibilisatoren mit range-separierten Funktionalen
- Entwicklung eines Simulationsprotokolls zur Charakterisierung der Solvatation von Metallionen sowie von Metall-Ligandenbindungen mit Hilfe der weichen Röntgenspektroskopie
- Produktion massenselektierter Nanopartikel mit hoher Belegung
- Inbetriebnahme eines Photoemissions-Elektronenmikroskops
- Einbindung eines Femtosekunden-Lasersystems in die Photoelektronenemissionsmikroskopie

Projektübergreifend wurden folgende wichtige wissenschaftliche Ergebnisse erzielt:

- Mechanistische Einsichten in die photokatalytische Wasserspaltung mit Hilfe der in-situ-Infrarot-Spektroskopie und Dichtefunktionalrechnungen
- Mechanistisches Verständnis der Freisetzung von Wasserstoff aus Ameisensäure und Methanol
- Bestimmung der katalytisch aktiven Spezies bei der photokatalytischen Wasserreduktion (Fe-Trimer vs. Fe-Monomer)
- Spektroskopischer Nachweis des Sensibilisatoranions auf längeren Zeitskalen
- Verständnis des Elektrontransferverhaltens von Iridium-Sensibilisatoren in homogenen photokatalytischen Systemen
- Charakterisierung der photophysikalischen Eigenschaften von Kupfersensibilisatoren in der Photokatalyse

- Bestimmung der Exzitonenlebensdauer in Kohlenstoffnitriden
- Quantenchemische Untersuchung von Elektronentransferreaktionen
- Bestimmung einer systemspezifischen Korrektur für die Berücksichtigung der Dispersionswechselwirkung zwischen Ir-basierten Photosensibilisatoren und Silberclustern
- PEEM Abbildungen einzelner Metallcluster
- Plasmonische Eigenschaften von Metallclustern auf funktionalisierten Oberflächen
- Kontrolle der Zusammensetzung und Struktur von Nanopartikel
- Charakterisierung dieser Nanopartikel mittels hochenergetischer Elektronenbeugung unter reaktiven Bedingungen

3. Fortschreibung des Verwertungsplans

Schutzrechtsanmeldungen

Von den Arbeitsgruppen der Universität Rostock wurden keine Schutzrechte angemeldet, da die Arbeiten erkenntnisorientiert sind und sich im Feld der Grundlagenforschung bewegen. Allerdings sind die Ergebnisse in die methodischen Entwicklungen der anderen Verbundpartner eingegangen und haben dort zum Entstehen schutzwürdiger Ergebnisse beigetragen. Dies ist in den Berichten der anderen Bündnispartner von Light2Hydrogen dokumentiert.

Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont)

Da die Arbeiten der Gruppen der Universität Rostock das Verständnis von Mechanismen zum Ziel hatten und nicht die Synthese oder Präparation von neuen katalytischen Systemen, ist eine direkte wirtschaftliche Nutzung nicht möglich. Der wirtschaftliche Mehrwert ergibt sich indirekt durch die Zusammenarbeit mit den mehr anwendungsorientierten Unterprojekten des Gesamtvorhabens, die dadurch Wissen und Strategien für die Optimierung der photokatalytischen Systeme erhalten haben. Eine Darstellung der entsprechenden wirtschaftlichen Erfolgsaussichten findet sich in den Abschlussberichten der betreffenden Bündnispartner.

Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont)

Die zentralen wissenschaftlichen Erfolge sind während des Projekts erreicht worden. Sie beziehen sich vor allem auf das mechanistische Verständnis homogener photokatalytischer Systeme und sind in den Publikationen dokumentiert. Die gewonnenen Erkenntnisse werden über das Projektende hinaus bei vielen photokatalytischen Problemstellungen Berücksichtigung finden, die voraussichtlich noch in den nächsten zehn Jahren ein äußerst aktives und expandierendes Forschungsfeld darstellen. Derzeit werden die Arbeiten in Rostock auch auf heterogene Systeme ausgedehnt. Derartige Systeme sind im Vergleich zu homogenen oft besser zu handhaben und daher für Anwendung interessant. Während der Projektlaufzeit sind bereits Arbeiten zu Karbonnitriden entstanden, die ein vielversprechendes Halbleitermaterial darstellen und von den Bündnispartnern in Berlin entwickelt wurden und werden. Ein Teil der Forschungsergebnisse ist bereits publiziert und detaillierte Arbeiten zur Mobilität der Ladungsträger in diesen Materialien werden wohl noch dieses Jahr veröffentlicht. Zugleich werden von den Rostocker Arbeitsgruppen auch andere Materialien, wie zweidimensionale Schicht-Halbleiter betrachtet. Dadurch entwickelt sich am Standort ein neues Forschungsfeld, das über zehn Jahre tragen wird. Die Arbeiten finden wieder in enger Kooperation mit dem LIKAT statt und sind zugleich in dem interdisziplinären Department "Life, Light, and Matter" der Universität verankert.

Die Arbeitsgruppen Ludwig, Meiwes-Broer, Lochbrunner und Kühn der Universität Rostock konnten im Rahmen des Vorhabens zum einen neue spektroskopische Methoden mit höchster Orts- und Zeitauflösung zu etablieren und zum anderen neue Rechenverfahren einzuführen. Dadurch wurde die methodische Leistungsfähigkeit der Gruppen deutlich gesteigert, was auch die Entwicklung und Durchführung anderer Projekte befruchtet. Die technischen Erfolge sind damit bereits verwirklicht worden.

Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit für Folgeinnovationen

Das Sonnenlicht als Energiequelle für photokatalytische Prozesse zu nutzen, wird im Zuge der zentralen Forderung nach Nachhaltigkeit stark an Bedeutung gewinnen. Die im vorliegenden Projekt erarbeiteten Erkenntnisse und Methoden werden dabei von großem Wert und ihr Einsatz bei der Entwicklung neuer photokatalytischer Prozesse sehr hilfreich sein. Die gewonnenen Einsichten konnten bereits genutzt werden, um ein Projekt im Rahmen des SSP 1613 "Regenerativ erzeugte Brennstoffe durch lichtgetriebene Wasserspaltung: Aufklärung der Elementarprozesse und Umsetzungsperspektiven auf technologische Konzepte" einzuwerben, in dem die plasmonischen Eigenschaften von Metallpartikeln für die Photokatalyse mit Halbleitern genutzt werden sollen. Wie oben bereits dargestellt, werden die Arbeiten auf heterogene Systeme ausgedehnt, denen halbleiterartige Trägermaterialien zugrunde liegen. Diese sollten in Zukunft für Anwendungen von besonderem Interesse sein, da sie einfacher zu handhabende Komponenten versprechen. Zugleich wird langfristig die gezielte und kontrollierte Nanostrukturierung stark an Bedeutung gewinnen, da sie eine weitere Optimierung erlauben sollte. Deswegen werden in den Rostocker Gruppen bereits Überlegungen angestellt, wie die ausgeleuchteten Mechanismen auf solche Strukturen übertragen werden können. Folgerichtig ist geplant, im Rahmen des interdisziplinären Departments "Life, Light, and Matter" ein entsprechendes Projekt aufzusetzen, in dem die mit Light2Hydrogen geschaffenen Strukturen voll zum Tragen kommen. Dies soll durch die Teilnahme an der anstehenden Landesexzellenzinitiative geschehen, in der Materialien für die Energiegewinnung einen Schwerpunkt bilden. Die erarbeiteten Ergebnisse und die institutsübergreifenden Publikationen stellen wertvolle Vorarbeiten für den Landesexzellenzwettbewerb dar, in dem auch eine starke Vernetzung mehrerer Partner vor Ort vorausgesetzt wird.

Zugleich entstand in dem Vorhaben eine Brücke zwischen grundlagenorientierten Forschungsarbeiten und Anwendungen im Energiesektor. So ist ein Teil der Projektbeteiligten auch in dem anwendungsorientierten Wasserstoff-Projekt HYPOS des BMBF-Programms Zwanzig20 aktiv.

4. Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

Die durchgeführten Forschungsarbeiten führten allesamt zu neuen Erkenntnissen und Einsichten. Sämtliche Schwierigkeiten, die sich zum Beispiel durch die Empfindlichkeit der Proben gegenüber Sauerstoff ergeben haben, konnten durch entsprechende Gegenmaßnahmen, wie z. B. durch Spülen der Lösungen mit Argon, überwunden werden.

5. Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer

Wie im Teil II dargelegt, sind viele hochwertige Publikationen in internationalen Fachjournalen entstanden, die der wissenschaftlichen Community sowie Entwicklern bestens zugänglich sind. Die Ergebnisse wurden auch auf mehreren Tagungen dem internationalen Fachpublikum vorgestellt, z. B. unter anderem auf der "Femtochemistry 10", 10.-15.7.2011, Madrid, Spanien, und der "Femtochemistry 12", 12.-17.7.2015, Hamburg, auf dem "GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2011", 4.-7.9.2011, Bremen, dem "Bunsen International Discussion Meeting Photocatalysis", 13.-14.10.2011, Heidelberg und vielen anderen.

Einem breiten Publikum wurden die Arbeiten im Rahmen eines parlamentarischen Abends am 13.11.2013 in Berlin vorgestellt.

6. Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung

Sämtliche Milestones sind in dem jeweils vorgegebenen Zeitrahmen erreicht worden. Das Vorhaben wurde bis zum 31.12.2014 kostenneutral verlängert, da ein Teil der optimierten photokatalytischen Systeme zwangsläufig erst gegen Ende des Projektes zur Verfügung standen und die Laufzeitverlängerung es ermöglichte, die mechanistischen Studien, insbesondere die spektroskopischen Untersuchungen und Modellierungen an diesen Systemen noch abzuschließen. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse, nämlich welche Mechanismen für die verbesserte Systemperformance verantwortlich sind, kommen somit auch den Verbundpartnern zugute.

In der ursprünglichen Projektplanung waren mehrere Besuche bei ausländischen Arbeitsgruppen vorgesehen. Von den dafür veranschlagten Mitteln wurden 9.000,- umgewidmet, um sie für europäische Tagungsreisen nutzen zu können. Dieser Bedarf hat sich ergeben, da der Erfolg der Arbeiten zu einer Reihe von Vorträgen auf Konferenzen geführt hat.

Zugleich war es den Projektleitern ein Anliegen, jungen Nachwuchswissenschaftlern möglichst viele Tagungsbesuche zu ermöglichen, damit sie ihre Ergebnisse präsentieren und ihre Karrieren voranbringen können. Abgesehen davon wurden sämtliche Ausgaben gemäß der ursprünglichen Beantragung und Bewilligung getätigt.

IV Kurzzusammenfassung

In dem Verbundprojekt Light2Hydrogen wurden die Grundlagen für eine Technologie entwickelt, um auf photokatalytischer Basis unter Nutzung des Sonnenlichtes Wasserstoff aus Wasser herzustellen. Der Wasserstoff wird dabei ohne Freisetzung von Treibhausgasen erzeugt und steht dann als sekundärer Energieträger zur Verfügung. Dies ist ein vielversprechender Ansatz, um eine ausreichende, sichere und umweltverträgliche Bereitstellung von Energie zu gewährleisten, was derzeit eine der zentralen Herausforderungen unserer Gesellschaft ist.

Für eine Optimierung der photokatalytischen Wasserspaltung müssen die Reaktionsmechanismen und deren Elementarschritte auf molekularer Ebene verstanden werden. Dieses Verständnis wurde in dem Unterprojekt "Elementarprozesse und Mechanismen der lichtinduzierten Katalyse" erarbeitet, zu dem die Arbeitsgruppen der Universität Rostock mit ihren Teilprojekten beigetragen haben. Dabei galt es, die Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften der verschiedenen chemischen Komponenten und der Aktivität des Systems mit Hilfe spektroskopischer Methoden und Computersimulationen aufzuklären. In den beiden Teilprojekten Lochbrunner und Kühn wurden mittels zeitaufgelöster Spektroskopie und ab-initio-Rechnungen, die Prozesse betrachtet, die sich unmittelbar nach der Absorption des Sonnenlichts in dem photokatalytischen System abspielen. Es konnte der extrem schnelle Relaxationsprozess in den untersten Triplett-Zustandes des Sensibilisators, der für die Absorption des Lichts verantwortlich ist, ebenso charakterisiert werden wie die sich anschließenden Elektrontransferschritte, die das Elektron von einer Opfersubstanz auf den eigentlichen Katalysator bringen. Es zeigte sich, dass gerade diese Schritte für die Ausbeute wichtig sind und die Konzentrationen der verschiedenen Substanzen an die Geschwindigkeit dieser Schritte angepasst werden muss. Der Arbeitsgruppe Ludwig gelang es mittels in-situ Infrarotspektroskopie und molekulardynamischen Simulationen, die katalytisch aktiven Strukturen des eigentlichen Katalysators zu identifizieren und die für die katalytischen Zyklen relevanten Prozesse wie Protonentransfer, Restrukturierung und Dissoziation nachzuweisen. In der Arbeitsgruppe Meiwes-Broer wurde die Aktivität wohldefinierter Metallcluster untersucht, um zu verstehen, wie die stark aktivitätssteigernde Wirkung von metallischen Nanopartikeln zustande kommt.