

GEFÖRDERT VOM



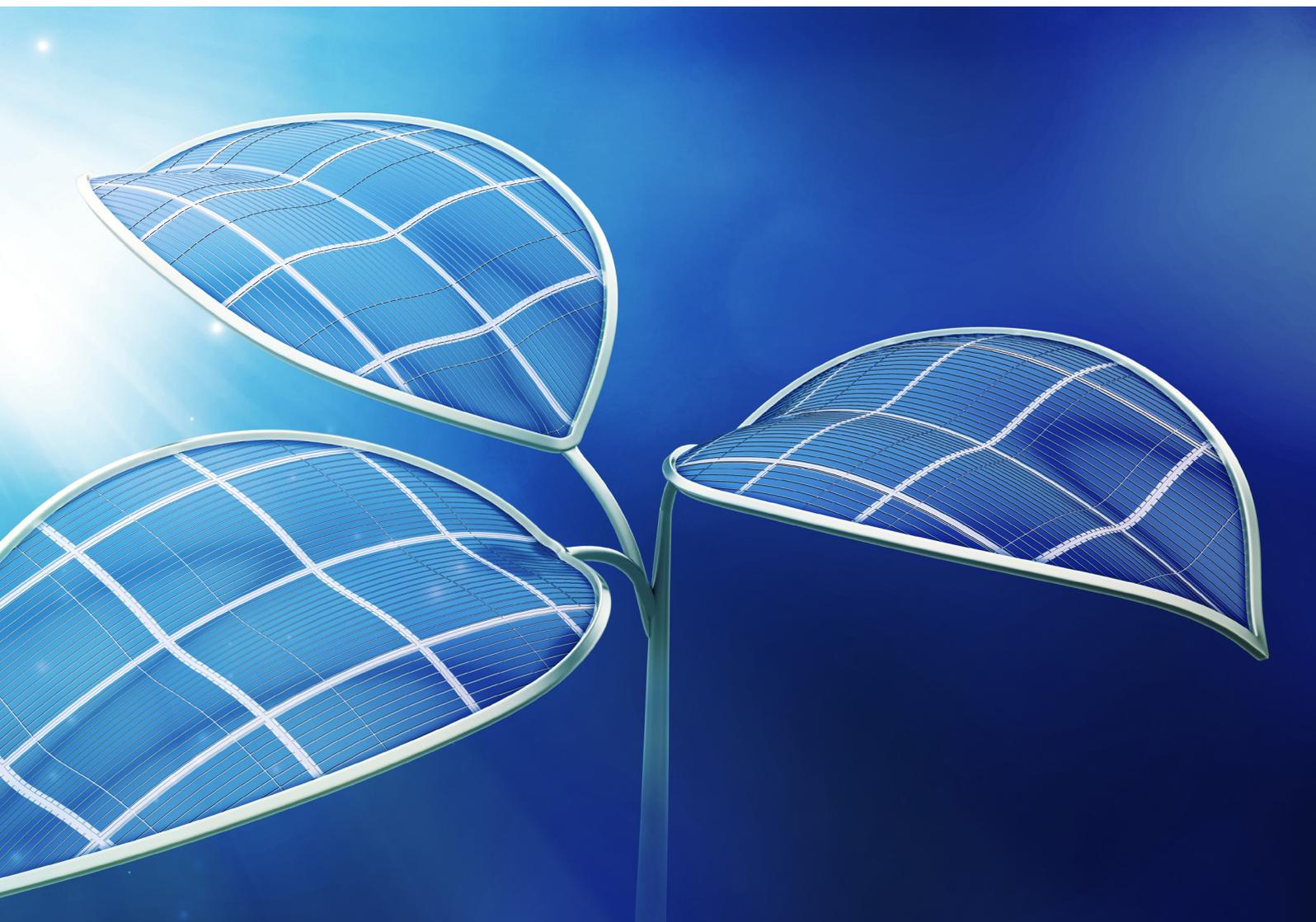
Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

CO₂WIN
CONNECT

Nachhaltig Kohlenstoff nutzen

Künstliche Photosynthese Technologien, Hürden und Potenziale

Eine CO₂-WIN Connect Technologiebewertung



UNI KASSEL | CENTER FOR
VERSITÄT | ENVIRONMENTAL
SYSTEMS
RESEARCH

 **DECHEMA**

Impressum

Herausgeber

DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.¹

Center for Environmental Systems Research, Kassel Institute for Sustainability, Universität Kassel²

Autoren der Technologischen und Ökonomischen Bewertung

Dennis Krämer¹, Dr. Andrei Barascu-Wilde¹, Dr. Chokri Boumrifak¹ und Dr. Dominik Blaumeiser¹

Autoren der Ökologischen Bewertung und Standortanalyse

Dr. Simon Kaiser², Finn-Erik Digulla² und Prof. Dr. Stefan Bringezu²

Förderung

Bundesministerium für Bildung und Forschung

Dr. Vera Grimm | Referat 726: Ressourcen, Kreislaufwirtschaft; Geoforschung

Gefördertes Projekt: CO₂-WIN Connect – Vernetzungs- und Transfervorhaben | Förderkennzeichen: 033RC016A&B

Betreuung

Projektträger Jülich

Dr. Ole Mallow und Dr. Julian Brünig | Projektträgerschaft Ressourcen, Kreislaufwirtschaft, Geoforschung

Dank

Folgenden weiteren Personen danken die Autorinnen für ihre wertvollen Hinweise zur Erstellung dieses Dokumentes:

Dr. Jonathan Bloh (DECHEMA Forschungsinstitut)

Dr. Karsten Schürle (DECHEMA e.V.)

Prof. Dr. Jennifer Strunk (Leibnitz Institut für Katalyse e.V.)

Prof. Dr. Niklas von der Aßen (RWTH Aachen University)

Für den Text und etwaige Fehler sind ausschließlich die Autorinnen verantwortlich.

Bildnachweis

Titelbild: Adobe Stock / Mopic

Stand

November 2022

Empfohlene Zitierweise

Krämer Dennis, Kaiser Simon, Barascu-Wilde Andrei, Digulla Finn-Erik, Boumrifak Chokri, Bringezu Stefan und Blaumeiser Dominik (2022), Künstliche Photosynthese – Technologien, Hürden und Potenziale, DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie und Center for Environmental Systems Research, Frankfurt am Main, Kassel.

Inhaltsverzeichnis

Executive Summary	06
1 Einleitung	09
1.1 Klimaproblematik und Energieversorgung	10
1.2 Die spezielle Lage der Chemischen Industrie	11
1.3 Solarenergie und Künstliche Photosynthese	12
1.4 Zielsetzung der Technologiebewertung	13
2 Photosynthese – die Natur zum Vorbild nehmen	15
2.1 Die natürliche Photosynthese	16
2.2 Von der Natur lernen – Potenzial der Künstlichen Photosynthese	17
2.3 Erzielbare Produkte der Künstlichen Photosynthese	18
2.3.1 Solarer Wasserstoff – der primäre Fall der Künstlichen Photosynthese	18
2.3.2 Kohlenstoffhaltige Wert- und Brennstoffe	19
2.4 Bibliometrische Untersuchung zur Künstlichen Photosynthese	20
2.4.1 Allgemeiner Überblick	20
2.4.2 Art der Dokumente	21
2.4.3 Patente zum Thema Künstliche Photosynthese	21
2.4.4 Schlussfolgerungen der Bibliometrie	22
3 Technologische Bewertung der Künstlichen Photosynthese	23
3.1 Methodik und Indikatoren	24
3.2 Künstliche Photosynthese – Beschreibung der Technologien und Systemstudien	25
3.3 Elementare Reaktionen und Routen	27
3.3.1 Technologische Route	27
3.3.2 Biotechnologische und hybride Route – Modifikation („Engineering“ der Photosynthese)	33
3.4 Gegenüberstellung – Bewertung der verschiedenen Routen	44
4 Ökologische Analyse	49
4.1 Systemperspektive	50
4.2 Potenzielle ökologische Vorteile der Künstlichen Photosynthese	50
4.3 Methodik	52
4.3.1 Ökobilanz nach DIN ISO 14040 und 14044	52
4.3.2 Indikatoren der Wirkungsabschätzung	52
4.3.3 Berücksichtigung des niedrigen Entwicklungsstandes	53
4.4 Systembeschreibung	54
4.4.1 Funktionelle Einheit und Systemgrenzen	54
4.4.2 Technologievergleich	55

4.4.3 Systemübergreifende Prozesse und Annahmen	56
4.4.4 Produktsysteme Wasserstoff	56
4.4.5 Produktsysteme Methan	57
4.4.6 Szenarioanalyse	61
4.5 Ergebnisse	62
4.5.1 Wasserstoff	62
4.5.2 Methan	65
4.5.3 Lebenszyklusweite Energieflüsse	70
4.6 Fazit und Ausblick der ökologischen Bewertung	71
5 Ökonomische Bewertung	73
5.1 Ökonomische Bewertung der Wasserstofferzeugung	74
5.1.1 Methodik und Annahmen	74
5.1.2 Ergebnisse der Wasserstofferzeugung	75
5.2 Ökonomische Bewertung der Folgeprodukterzeugung	78
5.2.1 Methodik und Annahmen	78
5.2.2 Ergebnisse der Erzeugung Kohlenstoff-basierter Folgeprodukte	80
5.3 Fazit der Ökonomischen Bewertung	81
6 Standortanalyse	83
6.1 Identifikation von relevanten Standortfaktoren	84
6.2 Räumliche Verteilung der Standortfaktoren	85
6.2.1 Solarstrahlung	85
6.2.2 Wasser	86
6.2.3 Fläche	87
6.2.4 CO ₂ -Quellen	87
6.2.5 Infrastruktur und Industrie	88
6.3 Standorttypen und Fallbeispiele	88
6.4 Produktionspotenzial in Abhängigkeit von Produkt, Energie und Fläche	90
6.4.1 Beschreibung der Annahmen	90
6.4.2 Produktionspotenzial	91
6.4.3 Break-even CapEx	93
6.5 Fazit und Ausblick der Standortanalyse	94
7 Fazit	97
7.1 Rahmenbedingungen	98
7.2 Stand der Künstlichen Photosynthese	98
7.3 Ökologische Bewertung	99
7.4 Ökonomische Bewertung	99
7.5 Standortanalyse	100

8 Anhang	101
8.1 Anhang A-1 – Prozessdaten Künstliche Photosynthese	102
8.2 Anhang A-2 – Prozessdaten der Hintergrundsysteme	102
8.3 Anhang A-3 – Berechnung des Break-even CapEx	103
8.4 Anhang A-4 – Levelised costs of hydrogen (LCOH)	103
8.5 Anhang A-5 – Berechnung zur Künstlichen Photosynthese	104
9 Literaturverzeichnis	106
10 Tabellenverzeichnis	120
11 Abbildungsverzeichnis	122
12 Verzeichnis der Abkürzungen	126

Das in dieser Arbeit gewählte **generische Femininum** bezieht sich zugleich auf die männliche, die weibliche sowie jede andere Geschlechteridentität und dient der besseren Lesbarkeit des Textes.

Executive Summary

Die Chemische Industrie in Deutschland und Europa steht aktuell vor riesigen Herausforderungen, da die Unternehmen bis 2045 bzw. 2050 Treibhausgas (THG)-neutral agieren sollen. Hierzu dürfen fossile Rohstoffe bestenfalls nur noch in deutlich geringerem Umfang weiter genutzt werden. Das hat zur Folge, dass die Energie- und Rohstoffversorgung grundlegend geändert werden muss. Um dies zu erreichen, gibt es viele verschiedene Ansätze. Eine Zukunftsvision ist, (organische) Chemikalien in integrierten Systemen herzustellen, welche lediglich die natürlichen Ressourcen Sonnenstrahlung, Luft (CO₂, N₂) und Wasser zur Produktion nutzen.

Die Sonne liefert pro Jahr eine Energiemenge von rund 944.444.400 TWh auf die Erdoberfläche. Der globale Verbrauch an Primärenergie liegt bei 160.000 TWh. Somit liefert die Sonne theoretisch viel mehr Energie als die gesamte Menschheit verbraucht. Nur 0,017 % dieser Energie würden folglich reichen, um den aktuellen Weltenergiebedarf zu decken. Ansätze, die das Ziel verfolgen, die Sonnenstrahlung als Energiequelle zu nutzen, haben folglich ein sehr hohes Potenzial, ein entscheidender Hebel für die Energie- und Rohstoffwende zu werden. Die Natur ist dafür ein sehr gutes Vorbild. Pflanzen verwenden diese Energiequelle bereits sehr erfolgreich durch den Prozess der Photosynthese. Sie nutzen Sonnenlicht, CO₂ aus der Atmosphäre und Wasser für die Produktion von organischen Verbindungen. Dies technisch nachzuahmen, um z. B. Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff oder Ammoniak herzustellen – alles Stoffe, die auf vielfältige Weise in der Prozessindustrie als Rohstoff oder Energieträger genutzt werden – könnte einen erheblichen Beitrag leisten, um fossile Rohstoffe, welche bislang in der Chemischen Industrie eingesetzt werden, zu ersetzen. Allgemein spricht man von Technologien der Künstlichen Photosynthese. Konkret wird der Begriff in der vorliegenden Studie wie folgt definiert:

Künstliche Photosynthese ist ein Oberbegriff für technologische oder biotechnologische Prozesse zur Herstellung von energiereichen Wert- und Brennstoffen aus einfachen, energiearmen Molekülen unter Verwendung von Licht in integrierten Apparaten oder Anlagen.

Künstliche Photosynthese ist ein Oberbegriff für technologische oder biotechnologische Prozesse zur Herstellung von energiereichen Wert- und Brennstoffen aus einfachen, energiearmen Molekülen unter Verwendung von Licht in integrierten Apparaten oder Anlagen.

Im Kontext der Künstlichen Photosynthese lassen sich Prozesse in drei Kategorien einteilen: Technologisch, Biologisch (modifiziert) und Hybrid. Im Rahmen der vorliegenden Studie wurde der Stand der Technik für die verschiedenen Prozesse erfasst sowie beschrieben. Daneben wurden diese ökonomisch und ökologisch bewertet. Außerdem wurden technische und ökonomische Hürden genauer beleuchtet sowie die nötigen Schritte und Hebel zur erfolgreichen Weiterentwicklung der Prozesse aufgezeigt. Abschließend wurden erste Analysen für eine geeignete Standortwahl durchgeführt.

Die am weitesten entwickelten Technologien der drei Kategorien kommen aktuell nicht über einen Labormaßstab hinaus, was einem Technologiereifegrad (TRL = Technology Readiness Level) von 3-4 entspricht. Die Ansätze sind daher eher in der Grundlagenforschung zu verorten. Die Beurteilung von Prozessen mit einem niedrigen TRL ist anspruchsvoll, da wenige Daten zur Verfügung stehen und die Prozesse selten anwendungsorientiert erforscht werden. Gleichzeitig werden in der Literatur regelmäßig „Durchbrüche“ in der Forschung gemeldet, z. B. erreichte Effizienzsteigerungen. Doch ohne eine systematische Einordnung dieser Ergebnisse und des Standes der Technik in den Gesamtkontext ist es nicht möglich zu erfassen, wie weit der Weg bis zu einer wettbewerbsfähigen industriellen Implementierung noch ist. So wurden bereits hohe Effizienzwerte (Solar-to-Product-Efficiency von 19 %) erreicht. Gleichzeitig waren die Laufzeiten und die Skalierung der Apparaturen sehr kurz, bzw. sehr niedrig (wenige Stunden; Mikro- bis Milligramm). Bei längeren Laufzeiten (> 1.000 Stunden) wurden wiederum keine hohe Effizienz erreicht. Zum Vergleich, aktuelle prozesstechnische Anlagen werden über 20 Jahre genutzt, was einer Laufzeit von mehr als 160.000 Stunden entspricht. Es ist daher voraussichtlich noch ein langer Weg, bis die Technologien anwendungsnahe TRL erreichen und für einen Scale-Up bereitstehen. Daher sollte die Forschung flexibel und breit ausgerichtet werden. Gleichzeitig muss auch anvisiert werden, sofern eine ausreichende Technologiereife erreicht ist, die Praxistauglichkeit unter Beweis zu stellen. Dies kann z. B. in Form von Langzeitexperimenten und Demonstrationsanlagen erfolgen. Eine echte Demonstration konnte in dem Bereich noch nicht verwirklicht werden. Dies gilt gleichermaßen für die technologischen, biologischen und hybriden Verfahren der Künstlichen Photosynthese.

Um den Reifegrad der technologischen Pfade zu erhöhen, bedarf es Forschung und Entwicklung (F&E) insbesondere im Bereich der Photoabsorber und Katalysatoren. Hier werden Materialien benötigt, die hohe Stabilität, Aktivität sowie Selektivität aufweisen. Dafür könnten Materialdatenbanken bei einem Rational Material Design unterstützen (bspw. das „Material Genome Project“). Zusammen mit Künstlicher Intelligenz bietet sich die Möglichkeit, potenziell vielversprechende und gut verfügbare Materialien schnell zu identifizieren. Dadurch kann auch eine Skalierbarkeit, u. a. zur Reduktion der Kosten, frühzeitig erreicht und Demonstrationen erster Anlagen verwirklicht werden. Letzteres ist elementar, um die Minimierung von Verlusten an Schnittstellen und Grenzflächen (interfacial design), die Langzeitstabilität und die Effizienz unter anwendungsnäheren Bedingungen zu erhöhen und somit das Interesse der Stakeholder zu wecken und zu erhalten. Aber auch im Bereich der biologischen Routen werden gegenwärtig verschiedene Ansätze verfolgt, um die Technologien voranzutreiben. Ein wichtiger Aspekt ist dabei die Optimierung der Energieeffizienz. Hierfür soll eine Steigerung über eine Erhöhung der Lichtausbeute durch ein breiteres Absorptionsvermögen der Pigmente erreicht werden. Zusätzlich stellt die ineffiziente CO₂-Fixierung im Rahmen der biologischen Route ein Hindernis dar, welches Verbesserung bedarf. Parallel werden auch am Aufbau von neuartigen Stoffwechselwegen sowie der Erweiterung des Produktspektrums phototropher Organismen mittels Metabolic Engineering gearbeitet. Die Kombination von technologischen und biologischen Ansätzen im Rahmen der hybriden Route benötigt zusätzlich zu den benannten Themen eine sehr gute Abstimmung der technologischen und bio(techno)logischen Prozessschritte. Gerade in Bezug auf die Skalierung der hybriden Systeme stellt die unterschiedliche Natur der Komponenten einen elementaren Aspekt dar.

Auf Basis dieser Auswahl an F&E-Bedarfen wird deutlich, dass Kompetenzen in vielfältigen Forschungsfeldern benötigt werden. So müssen beispielsweise katalytische Prozesse unter Reaktionsbedingungen erforscht und mit *in-situ* Analytik (z. B. Gasphasen-/Flüssigphasen-Analytik) gekoppelt werden. Dadurch kann ein Verständnis über aktive Oberflächenspezies gewonnen werden. Die Untersuchung von Katalysatoren und Photoabsorbieren bedarf dem Einsatz von verschiedenen mikroskopischen und spektroskopischen Technologien (z. B. Elektronenmikroskopie, Raman oder Infrarot Spektroskopie), welche um Modellierung ergänzt werden können. Auf Basis der verschiedenen Technologien können so die Funktionen und Wirkungsweisen der verschiedenen Moleküle bestimmt werden, sodass die Identifikation von geeigneten Materialien für den Scale-Up erfolgen kann.

Im Rahmen der ökologischen Bewertung wurden in vergleichenden Lebenszyklusanalysen die Technologien der Künstlichen Photosynthese mit konventionellen sowie nicht-fossilen Alternativen mit höherem TRL verglichen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Anwendung von Technologien der Künstlichen Photosynthese aktuell deutlich größere Umweltwirkungen

als die Alternativen verursachen würde. Dies liegt darin begründet, dass Technologien, welche relativ materialextensiv sind, aber einen hohen Bedarf an fossilen Rohstoffen aufweisen, durch materialintensive Technologien ersetzt würden, die ohne direkte Nutzung fossiler Rohstoffe das gleiche Produkt produzieren, aber derzeit noch über eine sehr niedrige Lebensdauer und Materialeffizienz verfügen. Zum Bau der Anlagen würden vermehrt (Edel-)Metalle und mineralische Rohstoffe eingesetzt, deren Gewinnung und Verarbeitung mit einem hohen Material- und Energieaufwand einhergeht. Der Vergleich von denjenigen Parametern, welche für die Materialintensität entscheidend sind, wie z. B. die Lebensdauer, der Katalysatoreinsatz oder der Systemwirkungsgrad, zeigt, dass die Werte der Technologien der Künstlichen Photosynthese im Status quo um mehrere Größenordnungen unterhalb (bzw. oberhalb für den Katalysatoreinsatz) der entsprechenden Werte von Benchmark-Technologien liegen. Die Analyse eines Entwicklungsszenarios zeigt, dass die Umweltwirkungen für Technologien der Künstlichen Photosynthese im Falle einer Hochskalierung deutlich reduziert werden könnten und potenziell geringer ausfallen als für die Benchmarktechnologien. Als Schlüssel hierfür wird ein deutlich effizienterer Einsatz von Materialien, die Verwendung von preiswerten und besser verfügbaren Metallen und das konsequente Recycling von verbrauchten Materialien angesehen.

Neben ökologischen Aspekten spielt auch die Wirtschaftlichkeit eine wichtige Rolle bei der Einführung von Technologien der Künstlichen Photosynthese. Analog zur ökologischen Analyse wurden im Rahmen der ökonomischen Bewertung die entsprechenden Technologien mit der fossilen Referenz sowie einer Technologie mit höherem TRL verglichen. Für die Wasserstoffherzeugung zeigt sich deutlich, dass die Künstliche Photosynthese zum Status quo nicht wettbewerbsfähig ist, da sie drei bis vier Größenordnungen teurer ist als die Vergleichstechnologien. Im Rahmen einer Sensitivitätsanalyse wurde als Grund hierfür vor allem die niedrige Lebenszeit der Systeme identifiziert. Unter der Annahme von technologischen Verbesserungen kann aber eine Wettbewerbsfähigkeit der Künstlichen Photosynthese zukünftig erreicht werden.

Im Folgenden wurde in der ökonomischen Bewertung auch ein Vergleich zusätzlicher Folgeprodukte angestellt, um attraktive Produktsysteme zu identifizieren. Hierzu wurden die Erzeugungskosten der C₁-Produkte Ameisensäure, Formaldehyd, Methanol und Methan verglichen. Dabei stellen sich Ameisensäure und Formaldehyd als attraktive Zielobjekte für die Künstliche Photosynthese dar. Dies liegt zum einen in der stöchiometrischen Effizienz der Reaktionen begründet. Zum anderen handelt es sich um höherpreisige Chemikalien mit komplexeren Synthesewegen. Beides würde einen Markteintritt der über Künstlichen Photosynthese hergestellten Produkte erleichtern.

Zusätzlich zur Ökologie und Ökonomie spielt auch die Suche nach geeigneten Standorten für Technologien der Künstlichen Photosynthese eine zentrale Rolle. Hierfür müssen neben der

Sonneneinstrahlung ebenfalls die Verfügbarkeit von Wasser, CO₂, Fläche und Infrastruktur betrachtet werden. Die globale Analyse der Verfügbarkeit der genannten Ressourcen zeigte, dass an Standorten mit guten bis sehr guten Bedingungen für die Sonneneinstrahlung vergleichsweise viel nicht genutzte oder unter Naturschutz stehende Fläche vorhanden ist und hier nicht zwingend Nutzungskonkurrenzen auftreten müssen. Gleichzeitig verfügen ebendiese Standorte jedoch über tendenziell schlechtere Bedingungen in Bezug auf die Verfügbarkeit von Wasser, CO₂ und industrieller Infrastruktur. Durch die Anwendung von Meerwasserentsalzungsanlagen und atmosphärischer Abscheidung können diese Standortnachteile ausgeglichen und Nutzungskonkurrenzen für Wasser vermieden werden, ohne dass dadurch die besseren Strahlungsbedingungen egalisiert würden. Trotz sehr guter Standortbedingungen in Bezug auf die Verfügbarkeit von Wasser, CO₂ und Infrastruktur schneidet Deutschland als Standort vergleichsweise schlecht ab, vor allem aufgrund der geringen Strahlungsintensität, aber auch aufgrund von tendenziell geringerer Verfügbarkeit von nutzbaren Flächen. Die Analyse des Produktionspotenzials für verschiedene Standorte, Anwendungsformen und Chemikalien ergab, dass durch in Gebäude integrierte Anlagen im Vergleich zu Freiflächenanlagen auch

bei hoher Strahlungsintensität nur geringe Produktionsmengen und -werte hergestellt werden können. Die entscheidenden Faktoren für eine Steigerung der Produktionsleistung sind neben der Fläche die Solar-to-Product-Effizienz sowie die produzierte Chemikalie. Der flächenspezifische Produktionswert und ein höherer Break-even CapEx zeigen, dass höherpreisige Chemikalien deutlich aussichtsreicher für die Produktion via Künstlicher Photosynthese erscheinen, als Basischemikalien. Für eine konkrete Standortwahl muss die Verfügbarkeit von (Transport-)Infrastruktur genauer untersucht und in einer Kostenrechnung berücksichtigt werden, insbesondere falls gasförmige Chemikalien wie H₂ oder CH₄ hergestellt werden sollen.

Im Rahmen der Technologiebewertung wurde das Potenzial der Künstlichen Photosynthese verdeutlicht, natürlich vorkommende und ausreichend verfügbare Ressourcen industriell zu nutzen, um fossile Ressourcen zu ersetzen. Um dieses Potenzial durch eine wettbewerbsfähige Anwendung der Künstlichen Photosynthese zu realisieren, werden allerdings noch signifikante Verbesserungen in unterschiedlichen Bereichen benötigt werden. Gelingt dies, stellt die Künstliche Photosynthese eine gute Alternative dar, um einen nennenswerten Beitrag zur Energie- und Rohstoffwende zu leisten.

01

Einleitung

1.1 Klimaproblematik und Energieversorgung

Die Klimaforscherinnen des 1988 von den Vereinten Nationen (UN = United Nations) gegründeten internationalen Klimarats, auch bekannt als zwischenstaatlicher Ausschuss für Klima- veränderungen (IPCC = Intergovernmental Panel on Climate Change), sind sich einig: Die anthropogenen Emissionen von Treibhausgasen (THG) führen seit der Industrialisierung im 18. Jahrhundert zu einem stetigen Anstieg der CO₂-Konzentration sowie zu der Anreicherung weiterer treibhauswirksamer Substanzen wie Methan (CH₄), Lachgas (N₂O) und sogenannter F-Gase (F(C)KW = Fluor(chlor)kohlenwasserstoffe) in der Atmosphäre. Dadurch wird das Strahlungsgleichgewicht in der Atmosphäre gestört und eine nachhaltige Beeinflussung des Weltklimas ist die Folge. Hochproblematisch für den Menschen ist die hohe Geschwindigkeit, mit der sich das Weltklima aufgrund der anthropogenen THG verändert. Vor der Industrialisierung lag die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre bei ca. 250 ppm (parts per million). Im Jahr 2021 konnte an der Messstation Mauna Loa auf Hawaii ein Höchstwert von 419 ppm gemessen werden und die US-amerikanische Wetter- behörde NOAA (NOAA = National Oceanic and Atmospheric

Administration) meldete für November 2021 einen Durchschnittswert von 415 ppm. Der Trend der letzten Jahre, abgebildet in der sogenannten Keeling-Kurve (Abbildung 1), verläuft entsprechend wie erwartungsgemäß stetig weiter nach oben. In Korrelation zum Anstieg der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre steigt die durchschnittliche Temperatur auf der Erde. 2020 war das zweitheißteste Jahr seit Beginn der Aufzeichnungen für den Planeten und verdrängt 2019 auf den dritten Platz, so eine Analyse von NOAA-Wissenschaftlerinnen (National Oceanic and Atmospheric Administration 2021). Im vorindustriellen Zeitalter war die Durchschnitts- temperatur noch 1 Grad Celsius (°C) niedriger als heute. Un- gewöhnlich viele Naturkatastrophen wie z. B. Trockenheit, Waldbrände, Stürme und Überflutungen sind die Folge. Steigt die Durchschnittstemperatur weiter ungebremst an, können die Veränderungen schwerwiegende Folgen auslösen.

Vor diesem Hintergrund wurde bereits 1979, während der ersten Weltklimakonferenz in Genf, die Anreicherung von CO₂ in der Atmosphäre erstmals auf internationaler und politischer Ebene

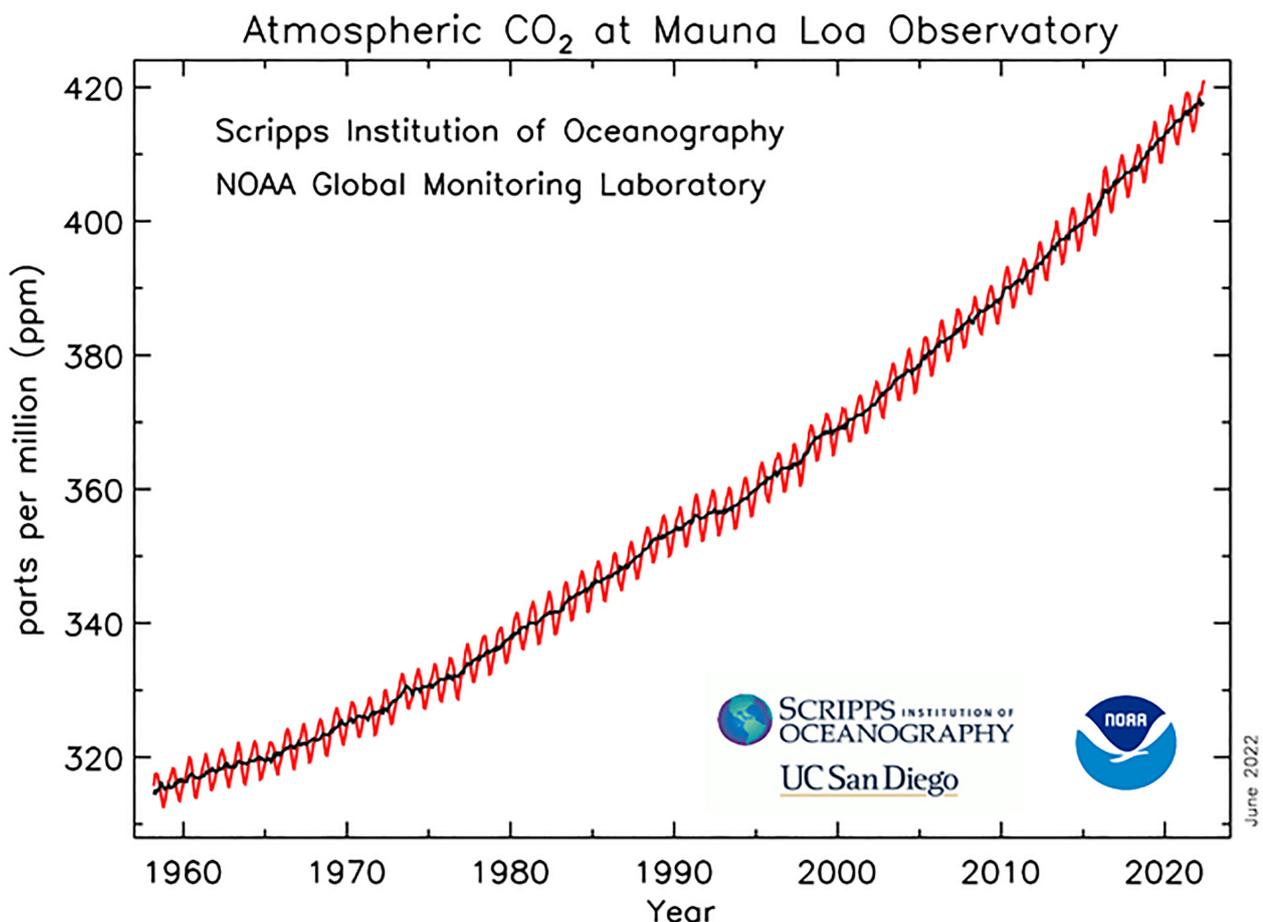


Abbildung 1: Keeling-Kurve (NOAA) (Global Monitoring Laboratory - Carbon Cycle Greenhouse Gases 2022).

problematisiert und das Weltklimaprogramm (WCP = World Climate Programme) unter der Leitung der Weltorganisation für Meteorologie (WMO = World Meteorological Organization) ins Leben gerufen. 1992 wurde in Rio de Janeiro die Klimarahmenkonvention (UNCCC = United Nations Convention on Climate Change) von 178 Staaten geschlossen, der erste Meilenstein der internationalen Klimapolitik. Es folgten 25 Treffen des obersten Entscheidungsgremiums der Klimarahmenkonvention, die sogenannte Vertragsstaatenkonferenz (COP = Conference of the Parties), an vielen Orten mit Erfolgen in Kyoto (Kyoto-Protokoll) im Jahr 1997 und Paris 2015 (Paris-Abkommen). Inzwischen haben 197 Staaten die UNCCC ratifiziert und 190 Staaten sind Teil des Übereinkommens von Paris. Das Abkommen spiegelt die Bereitschaft der Weltgemeinschaft, gemeinsam zu handeln und den Klimawandel zu stoppen, wider. Es schafft den Rahmen, um die globale Klimakrise zu bekämpfen. Das primäre Ziel ist es, die Erderwärmung deutlich unter 2 °C zu halten. Eine weitere Zielsetzung ist der Versuch, durch weitere Maßnahmen den Temperaturanstieg auf 1,5 °C zu begrenzen. Daraus ergibt sich, dass die Menschheit bis 2050 nahezu klimaneutral agieren muss, d. h. in die Atmosphäre darf nur so viel anthropogenes CO₂ gelangen (Emissionen), wie auch entnommen wird, um Netto-Null-Emissionen zu erreichen. Deutschland hat sich das Ziel gesetzt, bereits bis 2045 klimaneutral zu sein.

Eine weitere Zielsetzung ist der Versuch, durch weitere Maßnahmen den Temperaturanstieg auf 1,5 °C zu begrenzen. Daraus ergibt sich, dass die Menschheit bis 2050 nahezu klimaneutral agieren muss, d. h. in die Atmosphäre darf nur so viel anthropogenes CO₂ gelangen (Emissionen), wie auch entnommen wird, um Netto-Null-Emissionen zu erreichen

Nach 40 Jahren der Klimadiplomatie der kleinen Schritte steht die Zügelung des Klimawandels am Anfang des 21. Jahrhunderts weit oben auf nationalen und internationalen Agenden. Dies demonstrieren z. B. der Wiedereintritt der USA in das Abkommen von Paris, Xi Jinpings ambitioniertes Klimaversprechen vom September 2020, dass China bis 2060 CO₂-neutral werde oder der Green Deal der Europäischen Union (EU). Der Europäische Green Deal forciert eine kreislaforientierte und nachhaltige Wirtschaft. Im Dezember 2020 einigten sich die Staaten ergänzend darauf, das Etappenziel bis 2030 zu verschärfen: Mindestens 55 % weniger THG-Emissionen sollen im Vergleich zu 1990 emittiert werden. Auch in der Gesellschaft wird das Thema zunehmend intensiver diskutiert und rückt in den öffentlichen Fokus. Die Fridays-for-Future-Bewegung ist ein Beispiel dafür. Allerdings zeigt der im Jahr 2020 veröffentlichte Emissions Gap Report (UNEP-CCC 2020) der UN

auf, dass die Weltgemeinschaft keineswegs auf dem richtigen Pfad ist, die oben genannten Ziele zu erreichen. Die THG-Konzentration in der Atmosphäre steigt weiterhin und laut des Berichts müssen die Bemühungen mindestens um das Dreifache gesteigert werden, um das Zwei-Grad-Ziel nicht zu verfehlen. Erschwerend kommt hinzu, dass die Weltbevölkerung weiterhin wächst und, bei gleichbleibenden Konsumverhalten, damit einhergehend die Nachfrage nach Energie zunimmt. Ohne eine signifikante Anpassung der Energieversorgung, einer grundlegenden Verkehrswende, einer nachhaltigen Bauwirtschaft und dem veränderten Umgang mit fossilen Rohstoffen insgesamt droht das Schreckgespenst des „Treibhaus-Erde“-Szenarios.

Um wieder in den vorgegebenen Takt zu kommen, schnürt die EU aktuell das „Fit for 55“ Gesetzgebungspaket, das den EU-Emissionshandel, die europäische CO₂-Regulierung für Fahrzeuge, die Richtlinie für erneuerbare Energien, die Energiebesteuerung und die Lastenverteilung zwischen den Ländern neu regeln soll. Des Weiteren sind im Programm Zölle für CO₂-intensive Produkte neu aufgenommen worden.

CO₂ entsteht bei Verbrennungsprozessen von fossilen Rohstoffen, wie Erdöl, Erdgas und Kohle, ist Haupttreiber des menschengemachten Klimawandels und stellt den Ursprung der Problematik dar. Es ist daher wichtig, dass fossile Rohstoffe nicht weiter (unkompensiert) für die Energiegewinnung, Wärmeerzeugung oder Mobilität verbrannt werden. Im Bereich der Energiegewinnung soll laut dem Koalitionsvertrag der neuen Bundesregierung der Kohleausstieg in Deutschland idealerweise bis 2030 erfolgen. Die Verkehrswende soll durch neue Konzepte vorangetrieben werden. Zum einen sollen sogenannte Verbrenner (Otto- und Dieselmotoren) durch z. B. Elektroautos substituiert werden oder synthetische Kraftstoffe wie Benzin, Diesel und Kerosin ersetzen. Zum anderen soll der Rad- und Fußverkehr sowie der ÖPNV (öffentlicher Personennahverkehr) gestärkt werden, um den motorisierten Individualverkehr zu reduzieren. In Deutschland ist die Industrie für ca. 20 % der CO₂-Emissionen verantwortlich und somit zweitgrößter Emittent hinter der Energiewirtschaft mit knapp 34 % (Stand THG-Berichtserstattung 1/2020). Ein Großteil der Stromversorgung soll in der Zukunft durch die Windkraft und Photovoltaik (PV) erfolgen. Aktuell liegt der Anteil des aus erneuerbaren Quellen erzeugten Primärenergieverbrauchs (PEV) in Deutschland bei ca. 16 %, der Bedarf an Strom wird zu 45 % aus Erneuerbarer Energie (EE) gedeckt. Simultan zum Ausbau der EE werden geeignete Energiespeicher zur Verfügung gestellt werden müssen, um die Energieversorgung in Zeiten von Dunkelflauten absichern zu können. Über die Sektorkopplung, die Elektrifizierung von den Bereichen Wärme- und Kälteversorgung, Verkehr und Industrie, kann erreicht werden, dass der Anteil von EE am PEV deutlich steigt und die Energiewende so entschieden vorangetrieben werden kann.

Um den Klimawandel zu stoppen, muss eine Vielzahl von Maßnahmen ergriffen werden, die die Industrie grundlegend verändern wird. Dabei wird primär die Zieltrias aus Steige-

rung der Energieeffizienz, Substitution von fossilen Rohstoffen und CDR-Maßnahmen (CDR = Carbon Dioxide Removal) verfolgt, um bis 2050 Klimaneutral zu werden.

1.2 Die spezielle Lage der Chemischen Industrie

Das Bestreben, bis zum Jahr 2050 die Klimaneutralität der Industrie zu erreichen, ist ambitioniert und für die heterogene Prozessindustrie ist die Situation kompliziert. Insbesondere die Chemische Industrie ist von Kohlenstoff abhängig. Momentan kommt der Kohlenstoff für die organische Chemie zu einem Großteil aus Erdöl und -gas und nahezu alle natürlichen und auch künstlichen Stoffe – Fasern, Wirkstoffe, Nahrungs- und Genussmittel – basieren auf organischen, sprich kohlenstoffbasierten, Molekülen. Der Begriff Dekarbonisierung greift hier daher gedanklich zu kurz. Die Chemische Industrie benötigt eine Defossilisierung, d. h. es muss die Rohstoffbasis geändert werden, um von der fossilen Kohlenstoffversorgung auf anderen Kohlenstoffquellen umzusteigen. Dies ist möglich, wenn neue Kohlenstoffquellen, wie z. B. nachwachsende Rohstoffe oder CO₂, erschlossen werden. Bei der Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen werden immer die Verwendungsmöglichkeiten in Konkurrenz zueinander stehen und das bekannte Dilemma „Teller oder Tank“ diskutiert werden. Des Weiteren ist und bleibt eine nachhaltige Versorgung von Biomasse limitiert. Zusätzlich werden vermehrt Flächen gesichert, um natürliche Kohlenstoffsinken, wie z. B. Moore, zu sichern. Neben der Biomasse müssen somit noch weitere Kohlenstoffquellen erschlossen werden, damit ausreichend nicht-fossiler Kohlenstoff für die Prozessindustrie zur Verfügung steht. CO₂ wiederum kann aus verschiedenen Quellen, die unterschiedlich zu bewerten sind, stammen. Industrielle Punktquellen und CO₂ aus der Atmosphäre kommen als Kohlenstoffquelle näher in Betracht. Einen besonderen Reiz hat die Abscheidung von CO₂ aus der Atmosphäre durch sogenanntes Direct Air Capture (DAC), da in diesem Fall ein echter CO₂-Kreislauf etabliert werden könnte. Wird CO₂ zum Beispiel für die Synthese von Kraftstoffen genutzt, welcher in der Nutzungsphase durch die Verbrennung das gebundene CO₂ wieder in die Atmosphäre freisetzt, und gleichzeitig die gleiche Menge durch DAC bereitgestellt wird, wäre ein CO₂-neutraler Prozess etabliert, sofern die Prozesse mit Erneuerbaren Energien versorgt werden.

Die CO₂-Konzentration in Rauchgasen industrieller Punktquellen ist um ein Vielfaches höher als in der Atmosphäre. Daher ist es auch einfacher und kostengünstiger, dieses einzufangen. Zudem wird es auch in der Zukunft CO₂-Punktquellen geben, die prozessbedingte CO₂-Emissionen verursachen. Als Beispiel kann hier die Zementherstellung genannt werden. In dieser wird der abgebaute Kalkstein unter hoher Temperatur zu Branntkalk verarbeitet, wodurch prozessbedingte CO₂-Emissionen entstehen, die sich nicht durch Substitution der Rohstoffe ersetzen lassen. Somit werden solch unvermeidbare

Eine Defossilisierung der Chemischen Industrie bedingt die Nutzung nicht-fossiler Kohlenstoffquellen, z. B. nachwachsende Rohstoffe oder CO₂.

CO₂-Quellen am leichtesten zugänglich sein und der vorerst primäre Lieferant für Kohlenstoff aus CO₂. Zusammengefasst benötigt die (Petro-)Chemie Kohlenstoff und die zentrale Frage bleibt, wie der Bedarf gedeckt werden kann, ohne auf fossile Quellen zurückzugreifen.

Um die oben genannten Strategien zur Kohlenstoffversorgung aus alternativen Quellen umzusetzen, sind F&E zwingend nötig. Dabei ist es sinnvoll, technologieoffen zu agieren. Gleichmaßen ist der Zeithorizont für die notwendigen Veränderungen begrenzt und daher sollten die verfügbaren Ressourcen zielorientiert eingesetzt werden.

Ein alternativer Prozess zur Bereitstellung der Rohstoffbasis könnte die Künstliche Photosynthese darstellen. Unter Künstlicher Photosynthese wird ein Prozess verstanden, der die natürliche Photosynthese imitiert, indem, unter Verwendung von Licht, CO₂ und Wasser, Wasserstoff oder energiereiche Kohlenstoffverbindungen in integrierten Apparaten oder Anlagen produziert werden. Die Kernfrage der vorliegenden Studie ist, was unternommen werden muss, damit Prozesse der Künstlichen Photosynthese, unter Nutzung von Solarenergie, einen Beitrag in der Energie- und Rohstoffwende leisten.

1.3 Solarenergie und Künstliche Photosynthese

Die Sonne liefert pro Jahr eine Energiemenge von rund 944.444.400 TWh auf die Erdoberfläche (Breeze 2019). Der globale Verbrauch an Energie liegt bei 160.000 TWh, somit liefert die Sonne viel mehr Energie als die gesamte Menschheit verbraucht (Hannah Ritchie *et al.* 2020). Nur 0,017 % dieser Energie würde reichen, um den aktuellen Weltenergiebedarf zu decken. Ansätze, die das Ziel verfolgen, die Sonnenstrahlung als Energiequelle zu nutzen, haben folglich ein sehr hohes Potenzial, ein entscheidender Hebel für die Energiewende zu werden. Pflanzen verwenden diese Energiequelle bereits sehr erfolgreich durch den Prozess der Photosynthese. Sie nutzen Sonnenlicht, CO₂ aus der Atmosphäre und Wasser für die Produktion von organischen Verbindungen und generieren Wachstum. Neben den daraus entstehenden organischen Verbindungen wird Sauerstoff (O₂) emittiert. Dieses pflanzliche „Abfallprodukt“ stellt das lebensnotwendigste aller Gase für die gesamte Fauna dar und ist ein perfektes Beispiel für einen geschlossenen Stoffkreislauf in symbiotischer Beziehung.

Diesen Prozess künstlich nachzuahmen, ist ein Traum von Visionären und Gegenstand vieler Forschungsprojekte. Das Ziel dabei ist es, analog zur natürlichen Photosynthese, allein mit Hilfe von Licht, Luft und Wasser energiereiche Kohlenwasserstoffverbindungen, Wasserstoff (H₂) oder Ammoniak zu gewinnen. Das sind alles Stoffe, die auf vielfältige Weise in der Prozessindustrie als Chemierohstoff oder Energieträger genutzt werden können. Rein strukturell ist z. B. H₂ ein viel einfacheres Molekül als viele der langkettigen Kohlenwasserstoffverbindungen, die durch die natürliche Photosynthese entstehen. Dennoch ist die Natur uns hier Milliarden von Jahren voraus – die Forschung zur Künstlichen Photosynthese steckt im Vergleich zur natürlichen Photosynthese noch in den Kinderschuhen. Daher existieren die großen Visionen zur Künstlichen Photosynthese bisher nur in den Köpfen von Wissenschaftlerinnen.

0,017 % der jährlich von der Sonne gelieferten Energie würden ausreichen, um den aktuellen Weltenergiebedarf zu decken.

Die Beurteilung von Prozessen, die einen niedrigen TRL (TRL = Technology Readiness Level) haben, ist schwierig, da wenige Daten zur Verfügung stehen. In der Literatur werden zwar „Durchbrüche“ in der Forschung gemeldet, z. B. Effizienzsteigerungen in Prozent. Doch ohne die Einordnung dieser Ereignisse ist es nicht möglich zu erfassen, wie weit der Weg bis zur industriellen Implementierung noch ist. Eine Einordnung des Stands der Technik und der Vergleich mit Ergebnissen anderer Technologien ist wichtig, um den Gesamtkontext aufzeigen zu können.

Eine Technologiebewertung der Künstlichen Photosynthese zum heutigen Zeitpunkt kann einen Anstoß zu weiteren umfassenden Forschungsvorhaben geben, um mithilfe von Sonnenenergie den globalen Energiebedarf nachhaltig zu befriedigen und langfristig marktreife Prozesse und Technologien zu entwickeln. Dazu gehört auch eine Analyse der bestehenden Hürden, die die Forschung zu dem Thema Künstliche Photosynthese erschweren, aber auch das Aufzeigen von Entwicklungsperspektiven.

Die Abkehr von einer fossilen Rohstoffversorgung und der Implementierung neuer Prozessrouten auf Basis regenerativer Rohstoffe bedingt eine Anpassung bzw. Neugestaltung von Wertschöpfungsketten und Produktionsanlagen. Welchen Einfluss die Nutzung von Technologien der Künstlichen Photosynthese im Industriemaßstab auf die aktuelle Infrastruktur haben würde, soll hier diskutiert und untersucht werden. Losgelöst von vorhandenen Wertschöpfungsketten und Infrastrukturen, bieten Prozesse der Künstlichen Photosynthese des Weiteren die Möglichkeit dezentral auch an abgelegenen Orten betrieben zu werden. Ob ein solcher Einsatz

jedoch grundsätzlich sinnvoll, ökologisch und ökonomisch realisierbar ist, muss plausibel bewertet werden, um keine falschen Hoffnungen zu senden.

1.4 Zielsetzung der Technologiebewertung

Insgesamt ist es wichtig, eine frühzeitige, ganzheitliche Beurteilung der Technologien durchzuführen, um die Arbeitszeit und Fördergelder so effizient wie möglich einzuteilen. Gleichwohl muss besonders genau darauf geachtet werden, dass wissenschaftliche Entwicklungen nicht durch einen verzerrten Vergleich mit etablierten und hochoptimierten Prozessen, kleingesprochen werden. Auch die Frage, welche Akteure und Expertise benötigt werden, um die Wahrscheinlichkeit eines echten Durchbruchs in Richtung Marktreife der Technologien zu erhöhen, muss beleuchtet werden.

Des Weiteren sollte der Frage nachgegangen werden, ob Prozesse, die die natürliche Photosynthese nachahmen und Sonnenlicht als einzige Energiequelle nutzen, dabei helfen können, die Ziele, die für 2050 definiert wurden, zu erreichen. Können Innovationssprünge das theoretische Potenzial der Künstlichen Photosynthese erschließen?

Um die zugrundeliegenden Prozesse verständlich zu machen, startet die vorliegende Technologiebewertung mit einer Beschreibung der Natürlichen Photosynthese (Kapitel 2). Darauf folgt eine Technologieübersicht der verschiedenen Routen der Künstlichen Photosynthese (Kapitel 3). Dabei werden verschiedene Technologien, die im weitesten Sinne die Photosynthese der Natur nachahmen, betrachtet. Dies erlaubt es, Zusammenhänge zwischen verschiedenen Ansätzen aufzuzeigen, wichtige Randthemen zu erfassen oder F&E-Bedarfe zu definieren. Es geht somit um eine unvoreingenommene Einordnung zum theoretischen Potenzial und einen Vergleich mit Technologien, die in der Konkurrenz stehen.

Um das ganze Spektrum der Künstlichen Photosynthese abzudecken, widmet sich das Kapitel 3 auch der Beschreibung und Einordnung von bio(techno)logischen Routen, also der Modifikation der natürlichen Photosynthese. Außerdem wird ein Ausblick auf hybride Systeme geboten, die versuchen, die Vorteile technologischer und biologischer Systeme zu kombinieren. Ein Vergleich der verschiedenen technologischen Routen ermöglicht eine Gegenüberstellung und Einschätzung der Technologien. Abgeschlossen wird das Kapitel mit einer bibliometrischen Auswertung zum Thema Künstliche Photosynthese, welche die Relevanz des Themas verdeutlicht sowie die Schlüsselspieler identifiziert.

Im Rahmen der ökologischen Analyse (Kapitel 4) werden die potenziellen Umweltwirkungen von Prozessen der Künstlichen Photosynthese quantifiziert und bewertet. Für aus-

gewählte technologische Routen wurden exemplarisch Lebenszyklusanalysen für den Status quo und Szenarien der Technologieentwicklung durchgeführt. Ein Vergleich der Ergebnisse, auch mit konventionellen bzw. höherentwickelten Prozessen, ermöglicht eine Einschätzung des Potenzials der Künstlichen Photosynthese zur CO₂-Reduktion beizutragen.

Um die Künstliche Photosynthese ganzheitlich zu bewerten, betrachtet Kapitel 5 die Wirtschaftlichkeit der Künstlichen Photosynthese und ihrer Produkte im Vergleich zu konventionellen Prozessen. Unter Berücksichtigung von u. a. Marktdaten oder Produktionskosten kann bestimmt werden, ob und unter welchen Bedingungen die Künstliche Photosynthese zum Status quo und in Zukunft wirtschaftlich agieren kann.

Die Analyse der Standortfaktoren (Kapitel 6) für Technologien der Künstlichen Photosynthese soll im Wesentlichen die Frage beantworten, wo weltweit die besten Standortbedingungen für den Einsatz für Künstliche Photosynthese vorliegen, insbesondere in Bezug auf die Verfügbarkeit der benötigten natürlichen Ressourcen. Dazu wurde ein multikriterieller Ansatz genutzt, der Faktoren wie Wasser- und CO₂-Verfügbarkeit mit Flächenverfügbarkeit und der lokalen Sonnenleistung in gegenseitigen Bezug setzt.

In allen oben genannten Betrachtungen muss allerdings immer berücksichtigt werden, dass der alleinige Vergleich von Technologien im frühen Entwicklungsstadium mit etablierten Technologien und solchen, die sich nahe der Marktreife befinden, zu einer Unterschätzung des eigentlichen Potenzials führt. Daher wird die vorliegende Technologiebewertung an entsprechenden Stellen das Potenzial der Künstlichen Photosynthese in den richtigen Kontext setzen, sodass eine möglichst ganzheitliche, realistische und faire Technologiebewertung ermöglicht wird.

02

**Photosynthese –
die Natur zum
Vorbild nehmen**

2.1 Die natürliche Photosynthese

Die biochemischen Prozesse der Photosynthese von grünen Pflanzen dienen der Künstlichen Photosynthese als Vorbild. Daher soll hier zunächst die Photosynthese beschrieben und aufgezeigt werden, welche Mechanismen für die Künstliche Photosynthese geeignet erscheinen und nachempfunden werden könnten.

In der natürlichen Photosynthese werden aus Wasser und CO₂ mittels Lichtenergie Glucose (Traubenzucker) und Sauerstoff erzeugt.

Vereinfacht ausgedrückt nutzen grüne Pflanzen, Algen sowie phototrophe Bakterien Lichtenergie, um aus Wasser und CO₂ schließlich Glucose (Traubenzucker) und Sauerstoff zu bilden. Die Photosynthese wandelt also Lichtenergie in chemische Energie um. Bemerkenswert ist daran, dass aus energiereichem CO₂ energiereiche Verbindungen erzeugt werden und der Prozess somit eine photoautotrophe Energiespeicherung darstellt. Dieser Vorgang wird als Photosynthese bezeichnet.

Die Photosynthese verläuft in zwei Abschnitten:



- › In der Lichtreaktion wird Lichtenergie in zwei Formen biochemischer Energie umgewandelt, Reduktionsäquivalente (NADPH) und Adenosintriphosphat (ATP).
- › In der anschließenden Dunkelreaktion werden diese Produkte der Lichtreaktion genutzt, um CO₂ zu reduzieren und sukzessive zu Glucose umzusetzen. Die Dunkelreaktion wird auch als Calvin-Zyklus oder lichtunabhängige Reaktion bezeichnet.

Während der Lichtreaktion wird Wasser am Photosystem II gespalten, Protonen und energiereiche Elektronen werden getrennt durch die Thylakoid-Membranen transportiert. Die Thylakoid-Membran sind für die Zelle wichtige Membransysteme, die in den Chloroplasten in Pflanzen oder phototrophen Bakterien vorkommen. Der aufgebaute Protonengradient – also der räumliche Unterschied der Konzentration von Protonen – treibt die Bildung von ATP an. Die energiereichen Elektronen werden zum Aufbau einer Reduktionskraft in Form von NADPH genutzt (Abbildung 2).

Das lichtabsorbierende System besteht dabei aus verschiedenen Chlorophyllen und Carotinoiden, um einerseits das gesamte Lichtspektrum abzudecken und andererseits aufgrund der räumlichen Verteilung möglichst alle Photonen einzufangen, die das Blatt sonst ungenutzt passieren würden. Diese Pigmente absorbieren Licht und leiten die Energie zum Reaktionszentrum, wo sie in chemische Formen umgewandelt wird (Berg *et al.* 2018).

In der lichtunabhängigen Dunkelreaktion werden der Energiespeicher ATP und die Reduktionskraft NADPH gebraucht, um CO₂ zu fixieren. Biochemisch gesehen reagiert CO₂ mit Ribulose-1,5-bisphosphat unter Bildung von zwei Molekülen 3-Phosphoglycerat. Diese Reaktion wird von der Ribulose-1,5-bisphosphat-Carboxylase/Oxygenase (RuBisCO) katalysiert, dem wahrscheinlich häufigsten Protein in der Biosphäre. Die großen Mengen sind notwendig, weil die RuBisCO sehr langsam arbeitet (Berg *et al.* 2018).

Die Reaktionsgleichung der Licht- und Dunkelreaktion spiegelt bei weitem nicht den hochkomplexen Vorgang des ersten Teils der Photosynthese wider: Die Reduktion von CO₂ in natürlichen Systemen kann durch H₂O (oxygene Photosynthese) aber auch durch H₂, H₂S, S, Nitrit, Thiosulfat oder Eisen-II (anoxogene Photosynthese) erfolgen. Die Reaktionen sind komplex und viele unterschiedliche Schritte laufen verzahnt ab.

Die typische Lichtausbeute bei der natürlichen Photosynthese liegt bei etwa 1 %. Dieser Wert ist für Mikroorganismen und Pflanzen vollkommen ausreichend, um ein natürliches Wachstum zu ermöglichen. Für industrielle Prozesse, in welchen die Flächen- und Produktionseffizienz äußerst relevante Faktoren darstellen, ist eine Lichtausbeute in diesem Bereich hingegen nicht tragbar. Die Effizienz der solaren Wasserspaltung muss bei der Künstlichen Photosynthese deutlich gesteigert werden.

Die Ineffizienz der Photosynthese darf nicht darüber hinwegtäuschen, dass die Details des Prozesses hochinteressant sind. Die folgenden Teilreaktionen können als Vorbild einer Künstlichen Photosynthese dienen und sollten näher betrachtet werden (Weitze *et al.* 2021):

- › Lichtsammelkomplex (Absorption des Sonnenlichts)
- › Ladungstrennung mittels Elektronentransfer
- › Wasseroxidation zu molekularem Sauerstoff (O₂)
- › CO₂-Reduktion/-Fixierung
- › N₂-Fixierung
- › H₂-Bildung

Die folgenden Punkte und Prozesse der Photosynthese müssten bei einer künstlichen Nachahmung deutlich verbessert werden:

- › Lichtausbeute (Der Photosynthesefarbstoff Chlorophyll zeigt ein kleines Absorptionsspektrum auf, es werden nur blaue und rote Anteile des Sonnenlichts eingefangen. Die Wellenlängen im mittleren grünen Bereich werden reflektiert, wobei der grüne Farbeindruck erzeugt wird). Eine Ver-

besserungsmaßnahme bei der Künstlichen Photosynthese wäre es, das ganze Spektrum zu nutzen. Das Künstliche Blatt wäre demnach schwarz.

- › Effizienz der Ladungstrennung
- › Stoffbilanz (H_2 und S-Verbindungen als Reduktionsmittel machen für die Künstliche Photosynthese keinen Sinn, da diese zunächst energieintensiv hergestellt werden müssen.)

Teile der Dunkelreaktion sind noch nicht vollständig verstanden. Vor diesem Hintergrund ist es schwierig diesen Bereich der Photosynthese zum Vorbild für technologische Prozesse zu nutzen. Die Glucose ist ohnehin nicht das gewünschte Zielprodukt. Der Fokus der Forschung liegt zunächst auf der Lichtabsorption, Wasserspaltung und Katalysatorentwicklung für die Synthese von Energieträgern und Rohstoffen wie z. B. Wasserstoff (H_2), Kohlenstoffmonoxid (CO), Ameisensäure ($HCOOH$), Methanol (CH_3OH) oder Methan (CH_4). Dabei besteht die Hürde darin, die Prozesse der Lichtabsorption und der Wasserspaltung auf engstem Raum zu verbinden.

Die Natur ist nicht auf hohe Ausbeute ausgelegt, bei der technischen Umsetzung wiederum wird die Ausbeute zur Maxime. Über Milliarden von Jahren der Evolution haben biologische Systeme Energieumwandlungsprozesse optimiert. Die Idee, sich die Prinzipien dieser zellulären Umwandlungsprozesse zu eigen zu machen, um die Energiewende voranzutreiben, beschäftigt die Wissenschaft. Die Natur nutzt neben Luft, Wasser und Sonnenlicht auch Metall-Faktoren in reaktionsfähigen Proteinmatrizen, um die komplexen Prozessschritte zu ermöglichen. Die Antwort auf die Frage, wie das funktioniert, kann viele Türen in der Chemie öffnen. Die Natur hat Wege gefunden, die die Wissenschaft nachahmen möchte. Allerdings

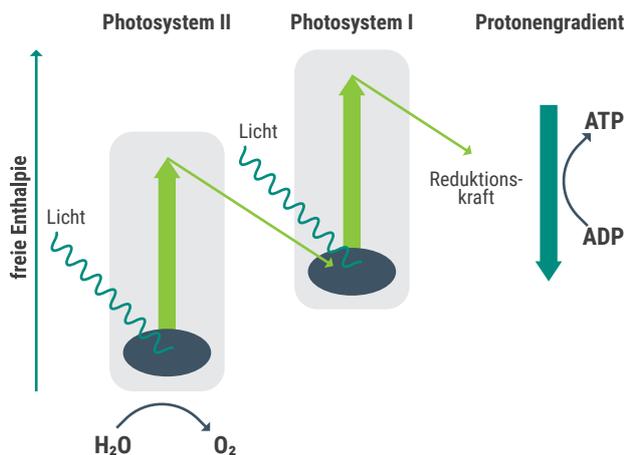


Abbildung 2: Die Lichtreaktion der Photosynthese: Energiereiche Elektronen (grüne Pfeile) durchlaufen in den Chloroplasten zwei Photosysteme. Dieser Transport mündet in der Erzeugung einer Reduktionskraft (NADPH). Protonen aus der Wasserspaltung an Photosystem II werden über die (Thylakoid-)Membran gepumpt. Der aufgebaute Protonengradient treibt die Bildung von ATP an (Berg et al. 2018).

soll hier noch einmal betont werden, dass es dabei nicht das Ziel ist, den Prozess der biologischen Photosynthese kopieren zu wollen, sondern mit neuen Materialien und Prozessen effizient und nachhaltig Chemikalien zu produzieren. Anstelle von Pflanzenzellen mit ihren photoaktiven Chloroplasten und der Dunkelreaktion, können technische Systeme diese Aufgaben übernehmen. Der Grad der Komplexität der Künstlichen Photosynthese soll den der biologischen Photosynthese deutlich unterschreiten und den Gesamtprozess effizienter machen.

Somit erhofft sich die Wissenschaft, mit der Künstlichen Photosynthese chemische Grundstoffe und Energieträger mithilfe von Sonnenlicht als singulärer Energiequelle zu erzeugen. Die Produkte hätten erneuerbare Energie stofflich gespeichert. Sollte dies gelingen, wäre ein weiteres Puzzleteil der Energiewende gefunden und gesetzt.

2.2 Von der Natur lernen – Potenzial der Künstlichen Photosynthese

Die Grenzen und Gefahren fossiler Rohstoffe wurden der Menschheit im 21. Jahrhundert unzählige Male schmerzhaft vorgeführt. Am deutlichsten demonstriert dies die größte Umweltkatastrophe in der Geschichte. Im Jahr 2010 führte eine Explosion an der Bohrinself Deepwater Horizon dazu, dass im Golf von Mexiko sich 800 Millionen Liter Erdöl auf einer Fläche mit der 1,5-fachen Größe des Saarlandes verteilten. Während dieses Ereignis in der Biosphäre eine Verheerung für höhere Lebewesen bedeutete, bewiesen jedoch Mikroorganismen ihre außerordentlich hohe Anpassungsfähigkeit. Die dort heimischen Mikroorganismen entwickelten die Fähigkeit das Öl abzubauen und minderten damit zusätzlich den dramatischen Effekt auf die Umwelt. Eine von der Natur selbst eingeleitete Abfallbeseitigung¹. Dieser Vorfall zeigt, dass die Natur über ein breites Sammelsurium an nutzbaren Werkzeugen zur Bewältigung von Krisen verfügt. Eine natürliche Abfallbeseitigung des Kohlendioxids erfolgt bereits durch Pflanzen und Algen. Jedoch ist der anthropogene CO_2 -Ausstoß so groß, dass die Natur den Exzess nur schwer kompensieren kann. Im Kontext des Klimawandels ist daher die Zeit nicht ausreichend, um auf eine natürliche Abfallbeseitigung des Kohlendioxids zu warten. Dennoch bietet die Natur lehrreiche Lektionen und das innovative Potenzial der Evolution sollte nicht ungenutzt bleiben.

Alternative Lösungen zu den fossilen Rohstoffen bieten bereits Ansätze wie Power-to-X-Technologien, die grünen Strom in Form von Energieträgern wie Wasserstoff oder zur Herstellung wichtiger Chemikalien und Materialien für die Industrie umwandeln. Ein weiterer wichtiger Beitrag kann die Künstliche Photosynthese leisten, insbesondere bei der Gewinnung von energiereichen oder komplexen organischen Verbindungen. Dazu dient die natürliche Photosynthese in vielen Aspekten als Vorbild. Nach 3,5 Milliarden Jahren Evolu-

¹ Ein Vorgang, der Bioremediation genannt wird. Der Selektionsdruck durch die veränderten Bedingungen gibt natürlichen Nischen die Chance, eine biologische Sanierung durchzuführen.

tion ist bis heute die Photosynthese, in direkter oder indirekter Form, der Urquell und Hauptanteil der Energiegewinnung aller Organismen – inklusive Mensch. Selbst die Energie, die aus fossilen Stoffen gewonnen wurde, stammt in ihrer ursprünglichen Form von der Sonne und wurde vor allem durch Photosynthese chemisch gespeichert. Neben der Energiegewinnung sind an dem Prozess der Lichtumwandlung auch Vorgänge gekoppelt, die eine Vielzahl an chemischen Verbindungen produzieren. Zudem werden zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen CO_2 -Moleküle gebunden, was im Kontext der Reduzierung von Treibhausgasen ein nicht zu unterschätzender Aspekt ist. Neben CO_2 benötigt die Photosynthese nur einen weiteren Rohstoff, der in großen Mengen existiert: Wasser. Dies lässt eindrucksvoll erkennen, weshalb sich die Photosynthese in der Natur so effektiv durchgesetzt hat. Über Biomimikry – die technische Nachahmung von Phänomenen aus der Natur – können zahlreiche technologische Kniffe erlernt werden, die neue Wege zur Energie- und Rohstoffgewinnung aufzeigen; oder die Photosynthese wird direkt genutzt, indem die ablaufenden Prozesse künstlich angepasst werden. So muss das sprichwörtliche Rad nicht notwendigerweise neu erfunden werden – es muss viel eher angepasst werden. Der Energiebedarf der Menschheit ist nicht nur hoch, sondern wird tendenziell weiter steigen. Jedoch ist die Natur nicht auf maximale Effizienz ausgerichtet, da die Mechanismen aus der Photosynthese auf den Bedarf der Organismen und deren Umweltbedingungen zugeschnitten sind. Aus diesem Grund stößt man bei der industriellen Nutzung der Photosynthese zur Energie- und Rohstoffgewinnung auf natürliche Grenzen. Der Fortschritt im Anlagenbau/Reaktordesign, Fermentation, Biotechnologie und der synthetischen Biologie tragen aber dazu bei, dass eine Produktion in größeren Dimensionen besser realisiert werden kann. Meistert man diese Grenzen, bietet die Künstliche Photosynthese ein großes Portfolio an Produkten, die erzeugt werden können.

2.3 Erzielbare Produkte der Künstlichen Photosynthese

2.3.1 Solarer Wasserstoff – der primäre Fall der Künstlichen Photosynthese

Wasserstoff enthält kein Kohlenstoff – ist jedoch ein Energieträger und energiereicher als das Ausgangsprodukt Wasser. Damit stellt die solare Wasserstoffherzeugung die einfachste Stufe der Künstlichen Photosynthese dar (ohne Syntheseschritt mit der Luft). Sie ist somit ein alternativer Weg der Wasserstoffherzeugung, bei der die H_2 -Bildungsreaktion je nach System entweder durch molekulare Katalysatoren vermittelt wird oder auf der Oberfläche von Elektroden stattfinden kann. Ein seit über 150 Jahren eingesetztes Katalysatormaterial für die elektrochemische H_2 -Produktion

ist metallisches Platin, auf dem die H_2 -Bildung sehr schnell und fast energieverlustfrei bei Überpotenzialen von $\eta < 100 \text{ mV}$ stattfinden kann. Für eine Produktion von Wasserstoff in großem Maßstab wäre der Einsatz von Platin jedoch problematisch, da dieses Element sehr teuer und selten ist. Eine

Die Künstliche Photosynthese ermöglicht die gezielte Erzeugung chemischer Verbindungen aus CO_2 , Wasser und Sonnenlicht.

Möglichkeit würde der Einsatz von nur geringen Konzentrationen an Platin darstellen, solange die Reaktivität erhalten bleibt. Entsprechend beschäftigen sich Wissenschaftlerinnen seit Jahren weltweit mit der Entwicklung von Alternativen zu herkömmlichen Platin-Katalysatoren und haben dabei beachtliche Fortschritte erzielen können: Beispielsweise erlaubt es die Nanotechnologie heute, statt massiver Platinelektroden fein verteilte Metallpartikel von wenigen Nanometern Größe zu präparieren und auf geeigneten Trägermaterialien zu stabilisieren. Solche Katalysatoren arbeiten zwar weiterhin auf Platinbasis, die benötigte Edelmetallmenge kann auf diese Art aber deutlich reduziert werden (Weitze *et al.* 2021).

Die Nutzung von klimafreundlich produziertem Wasserstoff kann dabei helfen, die Energiewende zu unterstützen und THG-Emissionen in verschiedenen Sektoren einzusparen. Einerseits kann Wasserstoff direkt energetisch genutzt werden, andererseits kann Wasserstoff als Reaktionspartner dienen, um Carbon Dioxid Capture and Utilization (CCU)-Prozesse, die dem Bereich Power-to-X zugerechnet werden können, umzusetzen. Die großtechnische Produktion von Wasserstoff wird aktuell durch die europäische und nationale Wasserstoffstrategie vorangetrieben. Verlaufen die Strategien nach Plan, wird Wasserstoff als Energieträger und als Rohstoff eine deutlich größere Rolle spielen als es aktuell der Fall ist. Dennoch ist Wasserstoff bereits heute ein wichtiges Industrieprodukt und wird hauptsächlich stofflich, aber auch energetisch genutzt.

Weltweit wurden im Jahr 2019 insgesamt 117 Millionen Tonnen Wasserstoff produziert. Davon wurden 69 Millionen Tonnen durch die Dampfreformierung von Erdgas hergestellt, 48 Millionen Tonnen entstanden als Nebenprodukt bei Prozessen der Chemischen Industrie. Von den 117 Millionen Tonnen wurden 38 Millionen Tonnen in Raffinerien für die Produktion von z. B. Diesel und Benzin verwendet. In Kombination mit anderen Gasen wird Wasserstoff genutzt, um die Plattformchemikalie Methanol herzustellen. 2019 wurden 12 Millionen Tonnen Wasserstoff für die Produktion von Methanol

² P. Zakkour, G. Cook, CCS Roadmap for Industry: High-purity CO_2 sources Sectoral Assessment – Final Draft Report, London 2010.

verwendet. Des Weiteren wird Wasserstoff genutzt, um über das Haber-Bosch-Verfahren Ammoniak herzustellen (Energie & Management GmbH).

Bei der energetischen Nutzung von Wasserstoff kann der Wärme-, Kraftstoff- oder Strommarkt adressiert werden. Die Nutzung von Wasserstoff spielt bei der Brennstoffzellentechnik bisher die größte Rolle. Durch die Brennstoffzelle wird Wasserstoff in elektrische Energie und H₂O umgewandelt. Airbus-Chef Guillaume Faury kündigte 2019 im Nachrichtenportal „Der Spiegel“ an, dass ab 2035 Wasserstoffbetriebene Flugzeuge in der Luft sein werden. Hier wird an Brennstoffzellen gedacht, die den Wasserstoff zurück verstromen (Der SPIEGEL 2019).

Die Basis der Herstellung und weitere Verwendungspfade von Wasserstoff sind in Abbildung 3 aufgeführt. 2017 wurden noch 90 % des hergestellten Wasserstoffs stofflich genutzt.² 2019 nahm die energetische Nutzung von Wasserstoff bereits im Vergleich zu 2017 stark zu.

In der Zukunft wird Wasserstoff vermutlich eine deutlich größere Rolle spielen. Neben Elektrolyseverfahren könnte auch die Künstliche Photosynthese einen Teil des Wasserstoffbedarfs produzieren. Vor diesem Hintergrund wird der Wasserstoffproduktion durch die Künstliche Photosynthese in den nachfolgenden Kapiteln der ökologischen (Kapitel 4) und ökonomischen Bewertung (Kapitel 5) eine große Bedeutung beigemessen.

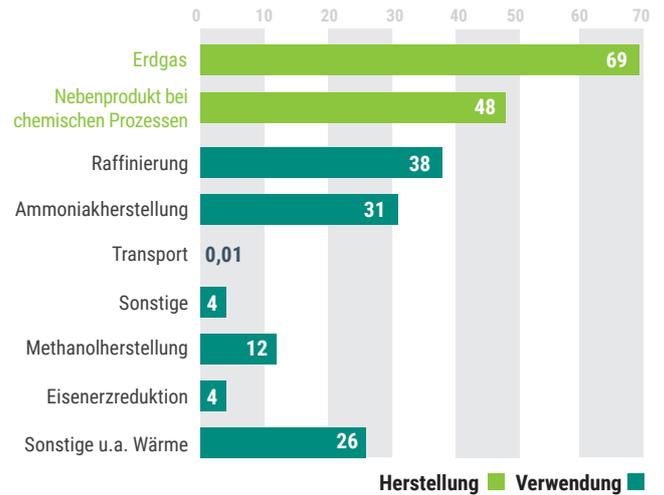


Abbildung 3: Produktion und Verwendung von Wasserstoff in Millionen Tonnen weltweit im Jahr 2019 (Statista 2022).

2.3.2 Kohlenstoffhaltige Wert- und Brennstoffe

Mithilfe der Künstlichen Photosynthese erhofft sich die Wissenschaft in der Zukunft auch kohlenstoffhaltige Chemikalien und Brennstoffe nur mit Hilfe der Sonnenstrahlen und Luft zu synthetisieren. Eine Auswahl an möglichen Produkten ist in Abbildung 4 dargestellt. Mit Synthesegas, der Spezialchemi-

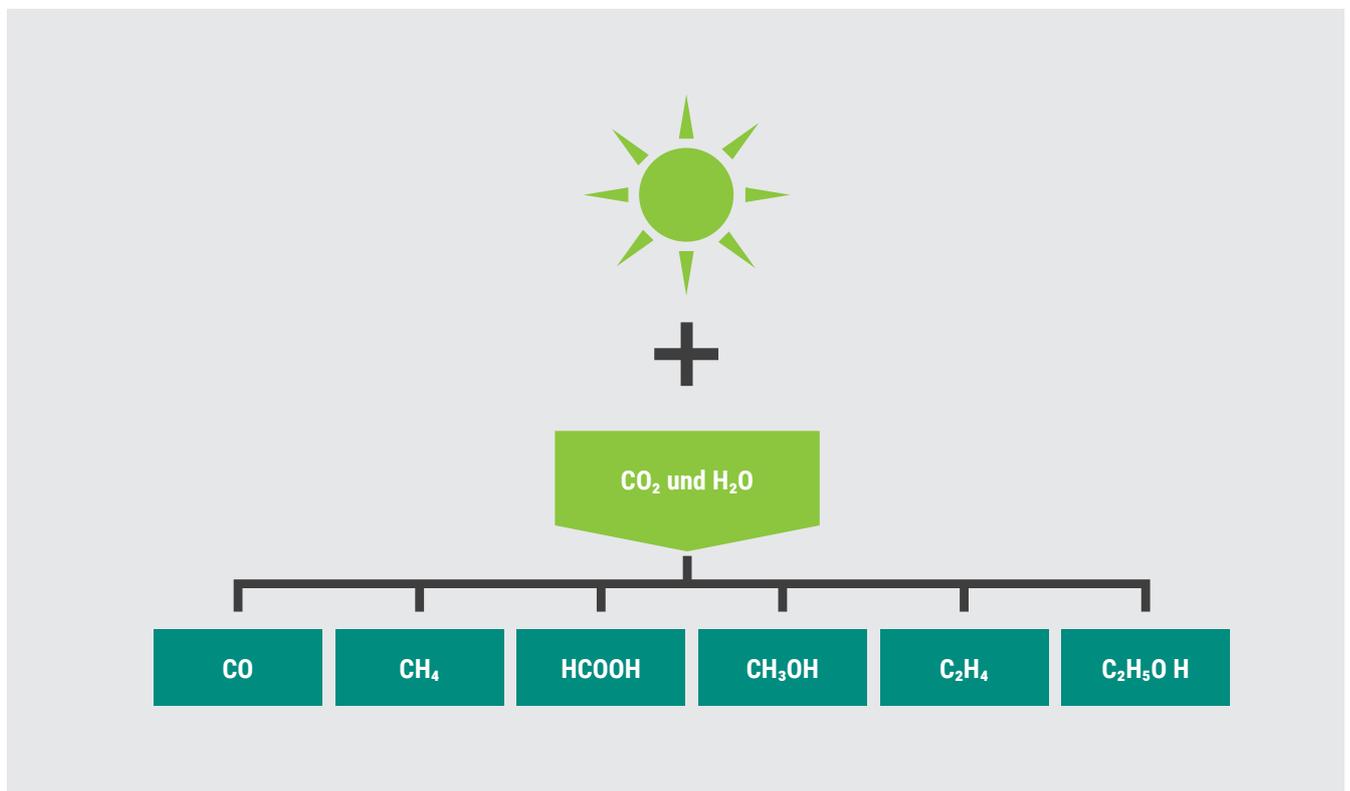


Abbildung 4: Kohlenstoffhaltige Produkte aus Sonne, Luft und Wasser.

kalie Ameisensäure, Methanol, Methan, Formaldehyd, Ethen und Ethanol als mögliche Produkte, um nur einige zu nennen, deckt die Künstliche Photosynthese ein breites Spektrum an Möglichkeiten für die Chemische Industrie ab.

Die Herausforderung bei der CO₂-Reduktion über die Erzeugung von CO und Formiat zu flüssigen Kraftstoffen hinaus besteht in der selektiven Reduktion von CO₂ zu Methanol, Ethanol und anderen langkettigen, kohlenstoffhaltigen Produkten. Homogene Katalysatoren können sehr selektiv sein, liefern aber in der Regel nur CO oder Formiat. Eine entscheidende Frage ist, wie die CO- und H₂-Bildung in Richtung Kohlenwasserstoffbildung vorangetrieben werden kann und wie die Strukturen der aktiven Zentren bei niedrigen Potenzialen stabilisiert werden können. Daher werden weitere F&E-Aktivitäten zu verfolgen sein, um das ganze Potenzial der Künstlichen Photosynthese auszuschöpfen.

Das Potenzial und die Relevanz der Künstlichen Photosynthese ist vielen Forschungsinstituten aber auch Firmen weltweit bekannt. Im Rahmen der nachfolgenden Studie wird dies nochmal verdeutlicht.

2.4 Bibliometrische Untersuchung zur Künstlichen Photosynthese

Dieses Kapitel beschreibt eine bibliometrische Untersuchung zum Thema „Künstliche Photosynthese“. Die bibliometrische Untersuchung wurde auf Basis der Datenbank SciFindern

durchgeführt. Der Erhebungszeitraum der Daten umfasst die Jahre 1979 bis 2022 und der Stand dieser Untersuchung ist der 21. Januar 2022. Hierbei wurden 2.433 Dokumente (Artikel, Patente, Bücher, Reviews, Dissertationen) in die bibliometrische Auswertung aufgenommen. Diese Bibliometrie erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit und die Auswertung wird fortlaufend ergänzt.

2.4.1 Allgemeiner Überblick

Abbildung 5 zeigt den zeitlichen Verlauf der Dokumente mit dem Inhalt „Künstliche Photosynthese“. In der Datenbank wurden keine Dokumente vor 1979 gefunden. Während der 1980er und 1990er Jahre wurde das Thema der Künstlichen Photosynthese kaum behandelt und es gibt nur eine geringe Anzahl an Veröffentlichungen (Dokumente/Jahr < 10). Anfang der 2000er Jahre erfährt das Thema der Künstlichen Photosynthese stärkeres Interesse und die Anzahl der Dokumente nimmt zu (Dokumente/Jahr > 10). Während der 2010er Jahre steigt die Anzahl der herausgegebenen Dokumente weiter an (Dokumente/Jahr > 100) und erreicht ihren Höchststand in den Jahren 2020 und 2021 mit 260 und 226 Dokumenten pro Jahr. Zum Zeitpunkt des aktuellen Stands der Bibliometrie wurden bisher sieben Dokumente im Jahr 2022 veröffentlicht.

Der zeitliche Verlauf der Anzahl der Dokumente zeigt deutlich, dass das Thema „Künstliche Photosynthese“ im Laufe der Jahre ein stetig steigendes Interesse geweckt und immer weiter an Relevanz gewonnen hat. Folgerichtig wurde der Höchststand der veröffentlichten Dokumente in den letzten beiden Jahren erreicht. Allerdings war der Höchststand mit über 200 Dokumen-

N=2.433

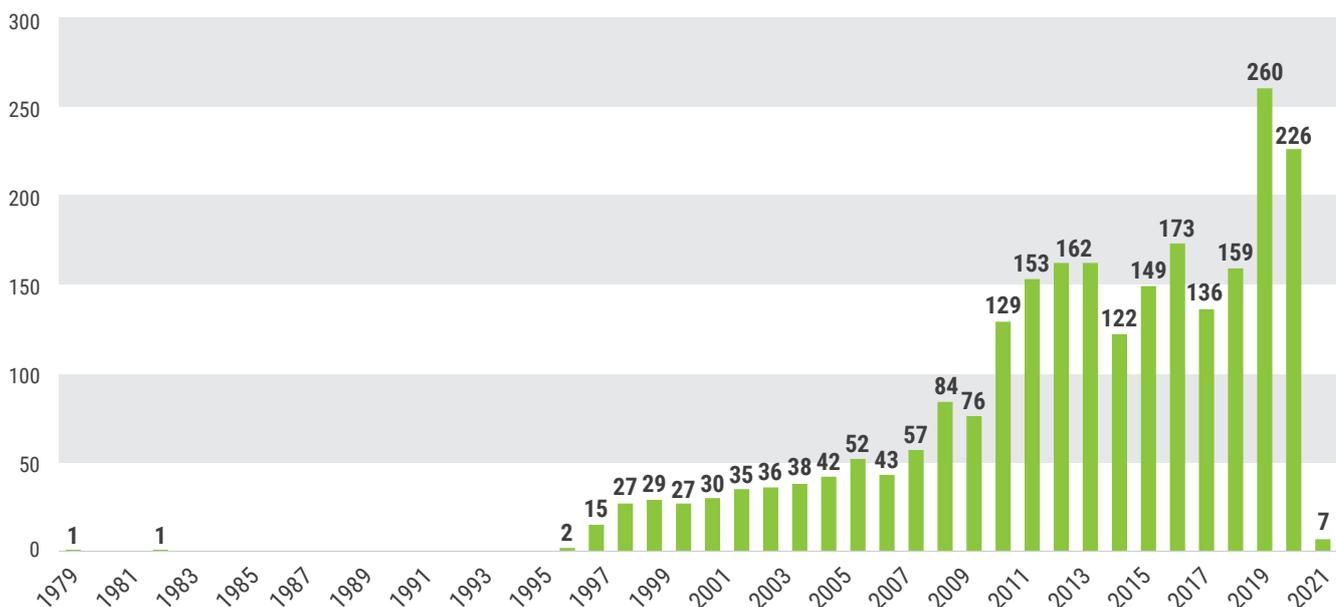


Abbildung 5: Anzahl der Dokumente im zeitlichen Verlauf bis zum Zeitpunkt der Auswertung (01/2022).

te/Jahr aus dem vorherigen Verlauf so nicht zu erwarten, da sich in den Jahren von 2011 bis 2019 die Anzahl der Dokumente/Jahr zwischen 120 und 170 eingependelt hatte. Daher bleibt abzuwarten, ob sich die Anzahl der Dokumente/Jahr wieder auf dem Niveau der 2010er Jahre einpendelt oder sich die Entwicklung der letzten beiden Jahre (Dokumente/Jahr > 200) fortsetzt.

2.4.2 Art der Dokumente

In Abbildung 6 ist die Verteilung der Dokumente, unterteilt nach Typ des Dokuments, dargestellt. Ein Großteil der Dokumente wurde in Journals publiziert (2.155). Darunter befinden sich vor allem Artikel (1.456) und Reviews (688), aber auch Kommentare (4), Editorials (4) sowie Letter (3). Zusätzlich wurden 146 Patente, 66 Konferenzbeiträge sowie 40 Dissertationen eingereicht. Sonstige Dokumente, wie beispielsweise Bücher oder Vordrucke, belaufen sich zusammen auf 26 Dokumente.

Betrachtet man die Herkunftsländer der 100 Organisationen mit den meisten Einreichungen zum Thema „Künstliche Photosynthese“, so lässt sich ein klarer Trend ausmachen: Mehr als 70 % der Dokumente wurden von Organisationen aus den drei Ländern Japan (28,5 %), USA (23,7 %) und China (19,5 %) eingereicht. Danach folgt Südkorea mit etwa 5 %, wohingegen nur 1,4 % der Dokumente aus Deutschland stammen. Bei dem Großteil dieser 100 Organisationen handelt es sich um Universitäten und Forschungsinstitute, die vor allem Journalbeiträge eingereicht haben. Um die Innovationsstärke noch genauer zu betrachten, werden die eingereichten Patente im Folgenden separat ausgewertet.

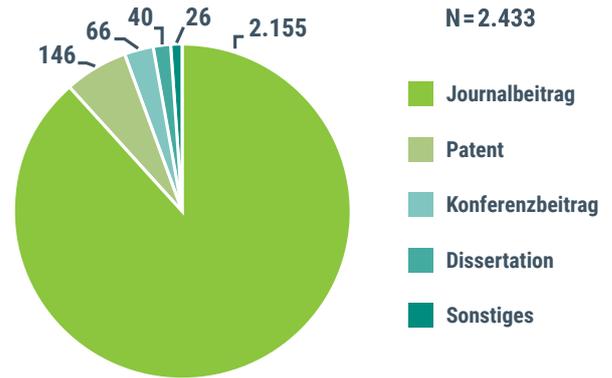


Abbildung 6: Anzahl und Aufteilung der verschiedenen Dokumente.

2.4.3 Patente zum Thema Künstliche Photosynthese

Abbildung 7 zeigt den zeitlichen Verlauf der 146 Patente zu dem Thema „Künstliche Photosynthese“.

In der Datenbank wurden keine Patente vor 1999 gefunden. Von 1999 bis 2007 gibt es, mit maximal 2 Patenten/Jahr, nur eine geringe Anzahl an eingereichten Patenten. Ab 2008 nimmt die Anzahl zu und erreicht den Höchststand im Jahr 2017 mit 18 Patenten/Jahr. In den drei darauffolgenden Jahren geht die Anzahl der Patente stark zurück und liegt zwischen 8 und 10 Patenten/Jahr. Im Jahr 2021 erreicht die Anzahl der Patente fast das Niveau des Höchststandes mit 16 Patenten/Jahr. Zum aktuellen Zeitpunkt wurden im Jahr 2022 noch keine neuen Patente eingereicht.

N=146

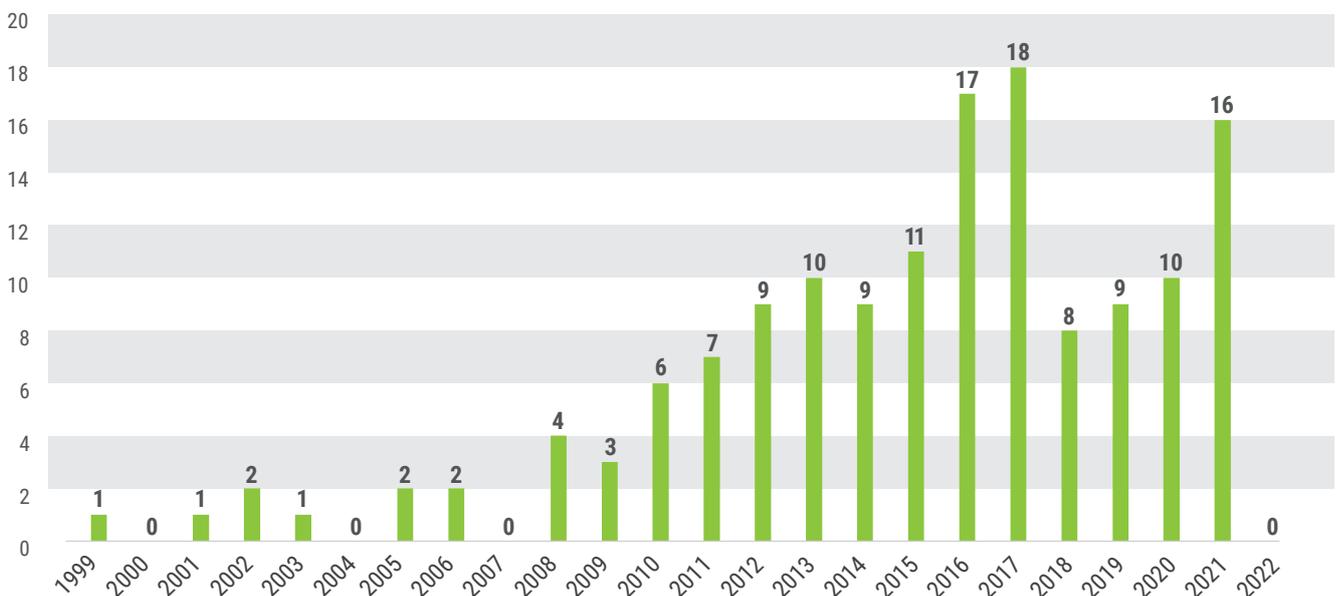


Abbildung 7: Anzahl der Patente im zeitlichen Verlauf bis zum Zeitpunkt der Auswertung (01/2022).

Inhaltlich beschäftigt sich ein Großteil der Patente vor allem mit technologischen Aspekten wie, beispielsweise, dem Aufbau photoelektrochemischer Zellen oder der Synthese neuer Photokatalysatoren (66,2 %). Ein anderer Teil der Patente beschreibt biologische Systeme mit der Nutzung von Mikroorganismen oder Enzymen (15,2 %), wohingegen hybride Systeme, basierend auf zum Beispiel der Kopplung eines natürlichen Photosystems mit synthetisierten Halbleiter-Nanopartikeln (18,6 %), den Rest der Patente ausmacht.

Die 146 Patente wurden vor allem von Unternehmen/Organisationen aus Ländern aus dem asiatischen Raum und den USA sowie von der Weltorganisation für geistiges Eigentum eingereicht (Abbildung 8).

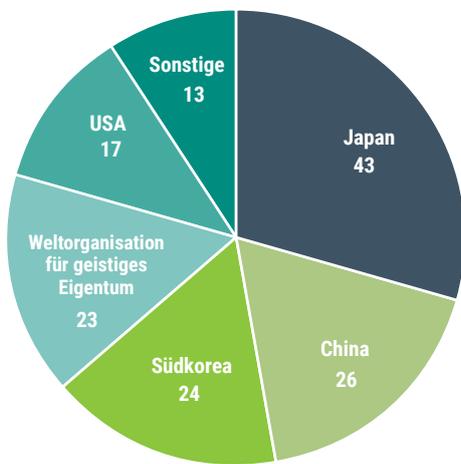


Abbildung 8: Verteilung der Patente bis zum Zeitpunkt der Auswertung (01/2022).

Die meisten Patente stammen aus Japan (43). Die Länder China (26) und Südkorea (24) sowie die Weltorganisation für geistiges Eigentum (23) haben zusammen etwa die Hälfte der Patente zum Thema „Künstliche Photosynthese“ eingereicht. Aus den USA wurden 17 Patente eingereicht und die restlichen Länder kommen gemeinsam auf 13 Patente, zum Beispiel Brasilien (4), Mexiko (2), Indien (2) oder Deutschland (1).

Vergleicht man diese Angaben mit den Herkunftsländern der 100 Organisationen mit den meisten eingereichten Dokumenten, so sind japanische Organisationen sowohl bei dem Anteil an Veröffentlichungen als auch bei der Anzahl an Patenten führend. Im Vergleich zu der Anzahl an allgemeinen Veröffentlichungen weisen China und, vor allem, Südkorea eine hohe Anzahl an Patenten auf. Das Gegenteil ist bei den USA der Fall, die eine Vielzahl an Dokumenten veröffentlicht haben, allerdings nur eine, vergleichsweise, geringe Anzahl an Patenten. Deutschland weist in beiden Fällen jeweils nur einen geringen Anteil auf.

2.4.4 Schlussfolgerungen der Bibliometrie

Die bibliometrische Untersuchung der 2.433 Dokumente zeigt, dass die Künstliche Photosynthese ein Thema ist, dass vor allem im Laufe der 2000er Jahre immer weiter an Bedeutung gewonnen hat. Betrachtet man die Relevanz der Künstlichen Photosynthese in Deutschland, so ist diese, im Vergleich zu anderen Ländern, bisher nur wenig untersucht worden bzw. sind wenige Dokumente dazu veröffentlicht worden. Im Gegensatz dazu haben Länder wie Japan, China, die USA und Südkorea einen deutlich stärkeren Fokus auf die Künstliche Photosynthese gelegt. Diese Argumentation begründet sich zum einen auf der generellen Menge an veröffentlichten Dokumenten und, zum anderen, auch in der Anzahl der eingereichten Patenten.

Generell ist dennoch ein großes Interesse an der Künstlichen Photosynthese zu spüren. Im nächsten Kapitel wird nun die technologische Bewertung folgen, die sich detaillierter mit den Grundlagen der einzelnen Routen auseinandersetzt.

03

Technologische Bewertung der Künstlichen Photosynthese

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über bereits etablierte Verfahren und Produkte in der Industrie und gibt einen Ausblick über mögliche Anpassungen, Modifizierungen und weitere Entwicklungen, die zu einer höheren Technologiereife beitragen können.

3.1 Methodik und Indikatoren

Für die technologische Bewertung der Künstlichen Photosynthese wird in dieser Arbeit erfasst, welche technologischen Ansätze es gibt, welchem technologischen Reifegrad diese Prozesse zugeordnet werden können, wie die Entwicklung zu erwarten ist und in welchem Bereich verstärkt Forschung nötig ist, um die Prozesse voranzubringen. Des Weiteren wird im Rahmen der Studie verstärkt darauf eingegangen, wo Chancen für die Zukunft bestehen und wie realistisch die Umsetzung in Bezug zu definierte Zeiten ist (2030, 2050). Zum Ende des Kapitels wird zusammengefasst, welche Expertise benötigt wird, um die Ziele für die Zukunft zu erreichen.

Im ersten Schritt werden relevante Informationen zur Künstlichen Photosynthese im Rahmen einer Literaturrecherche zusammengetragen. Dabei sollen verlässliche Informationen und Daten (wie z. B. qualitativer und quantitativer Einsatz von Materialien, apparative Aufbauten, resultierende Produkte, Effizienzen, Produktselektivitäten, usw.) erfasst werden. Die Bewertung des technologischen Stands wird anhand ausgewählter, repräsentativer Technologien bzw. Technologieansätze durchgeführt. Ausgewertet werden vor allem die Ansätze, zu denen hinreichend viele Daten zur Bewertung und Einordnung zur Verfügung stehen. Die Bewertung fundiert daher nur auf Ergebnissen, die von der Wissenschaft mit der Öffentlichkeit geteilt wurden. Die in der Literatur beschriebenen Forschungsarbeiten und Prozesskonzepte werden im nächsten Schritt nach Technologiepfaden und -routen kategorisiert, beschrieben und auf Plausibilität geprüft. Daraufhin wird untersucht, in welcher Dichte und Konsistenz die Daten zu den Technologien vorliegen, um abzu-

Tabelle 1: Beschreibung von Indikatoren zur Bewertung der Technologien in Anlehnung an (European Commission 2017).

Technische Indikatoren	Beschreibung
EU TRL	Einordnung des technologischen Reifegrades <ul style="list-style-type: none"> › TRL 1 - Grundprinzipien erkannt › TRL 2 - Technologiekonzept formuliert › TRL 3 - Experimenteller Nachweis des Konzepts › TRL 4 - Technologie im Labor validiert › TRL 5 - Technologie in relevanter Umgebung validiert (im Falle von Schlüsseltechnologien in industriell relevanter Umgebung) › TRL 6 - Technologiedemonstration in relevanter Umgebung (im Falle von Schlüsseltechnologien in industriell relevanter Umgebung) › TRL 7 - Demonstration des Systemprototyps in betrieblicher Umgebung › TRL 8 - System vollständig und qualifiziert › TRL 9 - tatsächliches System, das sich im betrieblichen Umfeld bewährt hat (wettbewerbsfähige Fertigung im Falle von Schlüsseltechnologien oder im Weltraum) <p>Zur detaillierten Einordnung des TRL wurde das „Guidance principles for renewable energy technologies“ der EU genutzt.</p>
Solar-zu-Produkt Effizienz	Verhältnis von eingestrahelter Sonnenenergie zur tatsächlich im Produkt gespeicherten Energie (Wie hoch ist die Produkt-Ausbeute?)
Zielprodukte	Welche Chemikalien und Treibstoffe werden hergestellt?
Selektivität der Reaktion	Welche Produkte werden in welchem Verhältnis erzeugt?
Kapazität	Gibt es Limitierungen?
Weitere Kriterien, die zur Bestimmung der Technologien dienen	
Vollständigkeit der technischen Indikatoren	Die Vollständigkeit gibt an, ob Informationen über den Stand der Technik, der Solar-zu-Produkt-Effizienz, welche Produkte hergestellt werden können und wie der Flächenbedarf vorhanden sind.
Zuverlässigkeit/ Glaubwürdigkeit	Relevanz der Akteurinnen (Industriebeteiligung, einschlägige Arbeitsgruppen). Art der Veröffentlichung (renommierten Journals, Anzahl der Veröffentlichungen, Patente, etc.)
Genauigkeit	Liegen exakte Zahlen vor oder Abschätzungen, Bandbreiten, Spielraum zur Interpretierbarkeit der Daten.
Methodische Konsistenz	z. B. sind die Daten abhängig von einer geographischen Lage?
Zeitliche Einordnung	Sind die Ergebnisse aktuell? Gibt es Updates zu älteren Ergebnissen? Wird weiter daran geforscht?

schätzen, welche Aussagen im Rahmen der technologischen Bewertung gemacht werden können. Der vorhandene Datenumfang bestimmt dabei die Detailtiefe, die im Rahmen der vorliegenden Technologiebewertung geliefert werden kann. Nach der Erfassung der relevantesten Veröffentlichungen, die die solidesten Daten liefern, sollen die als relevant identifizierten Technologien mit Hilfe der in Tabelle 1 enthaltenen Indikatoren, bewertet werden. Somit soll ein Überblick darüber gewährt werden, wie der Stand der Technik dieser Technologien ist. Die Methodik der technologischen Bewertung unterliegt keinem standardisierten Prozess. Die Auswahl der Indikatoren zur Bewertung wurden von den Autorinnen getroffen und mit Expertinnen der Künstlichen Photosynthese diskutiert.

Beim Vergleich von Technologien mit verschiedenen Technologiereifegraden muss an dieser Stelle noch der Hinweis erbracht werden, dass belastbare Aussagen bzgl. Effizienzen und Kosten erst ab TRL 5 möglich sind. Davor wird unter nicht anwendungsrelevanten Bedingungen vor allem ein proof-of-principle erarbeitet, welcher sich meist stark von finalen, industriellen Konzepten unterscheidet. Entsprechend ist auch ein Vergleich von Technologien ober und unterhalb von TRL 5 nicht trivial.

Es ist wichtig, den Gesamtkontext der Künstlichen Photosynthese abzubilden, um die Aktivitäten bewerten zu können. Daher sind Power-to-X-Technologien, bei denen elektrochemische Zellen zum Einsatz kommen, auch zum Teil für die Bewertung relevant, wenn dafür Strom aus Sonnenenergie erzeugt wird. Daher wird auch dieser Ansatz in den Grundzügen beschrieben, da auf dem Weg zur Technologiereife der Künstlichen Photosynthese Erkenntnisse aus ebendiesen angrenzenden Bereichen wichtig sein können. So kann festgestellt werden, ob Synergien bestehen, wie z. B. durch die Anwendung ähnlicher Katalysatoren, Materialien etc. und wo entsprechend Unterschiede erkennbar sind.

Wie der Tabelle 1 entnommen werden kann, wird im Rahmen der Technologiebewertung die EU TRL-Skala zur Einstufung des technologischen Reifegrades verwendet. Zunächst wird der Stand der Technik erfasst und beschrieben. Danach wird der Fokus daraufgelegt, zu identifizieren, welche technologischen Entwicklungen der Kernelemente und Schlüsseltechnologien erreicht werden müssen und welche Expertise dafür nötig ist, um vom Stand der Technik zur Marktreife zu gelangen. Hier spielen z. B. die Entwicklung, Zusammensetzung, morphologischen Eigenschaften und Langzeitstabilität der Materialien oder ihr Herstellungsverfahren sowie die Solartechnik eine Rolle. Im Hinblick auf ein Scale-up der Technologien, wird untersucht, welche Materialien und Prozessdesign zum Einsatz kommen könnten. Insgesamt wird auch untersucht, welche Schnittmengen zwischen den Forschungsarbeiten bestehen und an welcher Stelle Synergien erzeugt werden könnten. Bei dem Vergleich der Technologien untereinander wird darauf geachtet, dass konsistente und vergleichbare Daten vorliegen.

Am Ende jedes Clusters zur Künstlichen Photosynthese wird mit Hilfe einer SWOT-(Strengths, Weaknesses, Opportunities and Threats)-Analyse zusammengefasst, wo die Stärken, Schwächen, Chancen und Risiken der Technologierouten mit Blick auf die möglichen Produkte, die Effizienz, die Kapazität und weitere wichtige Faktoren liegen. Des Weiteren wird abgeschätzt, in welchen zeitlichen Abschnitten Technologieentwicklungen realistisch sind. Dabei werden auch mögliche Innovationssprünge berücksichtigt. Abschätzungen zu möglichen Entwicklungen in der Zukunft dienen dazu, eine Szenarioanalyse in den Kapiteln 4 Ökologische Bewertung und Kapitel 5 Ökonomische Bewertung zu ermöglichen.

Folgende Punkte sind bei der Diskussion der Ergebnisse zu berücksichtigen:

- › Die Datenlage der Prozessrouten entscheidet darüber, wie genau und verlässlich Aussagen getroffen werden können.
- › Eine präzise Beschreibung des Aufbaus des Prozesses ist nötig, um identifizieren zu können, wo noch nachgebessert werden kann und an welcher Stelle ggf. bereits das Optimum erreicht wurde.
- › Betrachtet wird das System der direkten Umwandlung der Rohstoffe zum Produkt. CO₂-Abtrennung und Aufreinigung zur Bereitstellung des Rohstoffs werden angesprochen, aber nicht im Detail diskutiert, da diese modular beigefügt werden können, aber nicht Teil der vorliegenden Bewertung sind.
- › Auf Basis der vorliegenden Daten werden Prozessrouten bzw. Publikationen ausgewählt, die als Basis für die ökologische Bewertung im Kapitel 4 dienen sollen.

3.2 Künstliche Photosynthese – Beschreibung der Technologien und Systemstudien

Technologien und Prozesse, welche als Künstliche Photosynthese klassifiziert werden sollen, können in der Analogie zu der natürlichen Photosynthese ebenfalls aus den Schritten Lichtabsorption und Ladungstrennung bis hin zur Synthese bestehen. Der Syntheseschritt ist bei der Künstlichen Photosynthese von besonderer Bedeutung, da die ersten beiden Schritte auch für Photo-Spaltungsreaktionen, in welchen komplexe, energiereiche Moleküle in einfachere, energieärmere Moleküle umgewandelt werden, zutreffen. In der Künstlichen Photosynthese hingegen sollen einfache und leicht zugängliche, atmosphärische Moleküle, wie CO₂ und N₂ mit Wasser in Wertstoffe umgewandelt werden, so wie in der natürlichen Photosynthese. Eine Sonderstellung nimmt an dieser Stelle die Erzeugung von solarem Wasserstoff über photokatalytische, photoelektrochemische, photoenzymatische oder photobiotechnologische Prozesse ein, da Wasserstoff zwar chemisch einfacher, gleichzeitig jedoch energiereicher ist als dessen Ausgangsstoff Wasser. Aufgrund der hohen massen-

bezogenen Energiedichte zählt Wasserstoff zu einem vielversprechenden Wert- und Brennstoff und kann als eine Säule zur Defossilisierung aufgebaut werden.

Eine weitere bedeutsame Gemeinsamkeit zwischen natürlicher und Künstlicher Photosynthese ist, dass Licht die einzige Energiequelle sein darf. Dabei kann in der frühen Phase der Forschung und Entwicklung, in welcher sich das Themengebiet gegenwärtig befindet, durchaus auch künstliches Licht genutzt werden, um Entwicklungen konsistent miteinander zu vergleichen und generelle Potenziale und Limitierungen von Katalysatoren, Aufbauten und Prozessführungen zu untersuchen. Grundsätzlich muss jedoch dringend darauf geachtet werden, dass eine Übertragbarkeit von Lichtfarbe bzw. -spektrum sowie -intensität auf die spätere Anwendung im Freien gegeben ist, da sonst scheinbar erfolgversprechende Laborergebnisse nicht weiter skaliert werden können.

Ferner ist der Grundgedanke bei der Künstlichen Photosynthese, die genutzte Lichtenergie direkt, und somit zeitlich gekoppelt, in chemische Energie umzuwandeln. Auch wenn es sich bei den chemischen Prozessen der (Künstlichen) Photosynthese grundsätzlich um elektrochemische Umwandlungen handelt, ist es das Ziel, dass die Elektronen nicht aus äußeren Quellen kommen, sondern *in-situ* durch die Absorption der Lichtenergie erzeugt werden. Dennoch darf die Erzeugung von Solarstrom (räumlich) gekoppelt mit einer anschließenden Nutzung des Stroms für die Erzeugung der Wert- und Brennstoffe bei der Analyse und Einordnung, was Künstliche Photosynthese ist, nicht ausgeschlossen werden. Das System sollte dabei aber autark, also nicht Stromnetz-gebunden, konzipiert sein. Ein solches Konzept stellt eine Art von solarer Power-to-X-Technologie dar, ist aber ein wichtiger Bestandteil der Forschung. Zwischen den Ansätzen kann eine Abgrenzung gezogen werden, da der solarintegrierte Power-to-X-Ansatz im Vergleich mit inhärenter Künstlicher Photosynthese durchaus zum Teil starke Unterschiede in den Materialanforderungen oder dem Flächenbedarf aufweisen. Eine detailliertere Betrachtung der Unterschiede findet sich in Abschnitt 3.3.1.2.1 (Gegenüberstellung der Künstlichen Photosynthese mit Power-to-X-Technologien).

Abbildung 9 verdeutlicht nochmals die grundlegenden Gemeinsamkeiten der natürlichen und der Künstlichen Photosynthese. Gleichzeitig wird daraus deutlich, dass die Künstliche Photosynthese verglichen mit der natürlichen Photosynthese mehr Variabilität in der technischen und prozessualen Umsetzung erlaubt.

Künstliche Photosynthese ist ein Oberbegriff für technologische oder biotechnologische Prozesse zur Herstellung von energiereichen Wert- und Brennstoffen aus einfachen, energiearmen Molekülen unter Verwendung von Licht zur Produktion energiereicher Produkte in integrierten Apparaten oder Anlagen.

In der gemeinsamen Stellungnahme der Nationalen Akademie der Wissenschaften Leopoldina, der Deutschen Akademie der Technikwissenschaften - acatech, und der Union der deutschen Akademien:der Wissenschaften (Weitze 2018) konstatieren die Autoren, „dass der Begriff der Künstlichen Photosynthese in Wissenschaft, Wirtschaft, Politik und Öffentlichkeit nicht einheitlich und eindeutig definiert sei“ und ein „klares Verständnis [...] jedoch wichtig für die weitere Diskussion sowie eine koordinierte Forschung und Entwicklung in diesem Bereich“ wäre. Die folgende Definition wurde für die vorliegende Studie verwendet:

Künstliche Photosynthese ist ein Oberbegriff für technologische oder biotechnologische Prozesse zur Herstellung von energiereichen Wert- und Brennstoffen aus einfachen, energiearmen Molekülen unter Verwendung von Licht zur Produktion energiereicher Produkte in integrierten Apparaten oder Anlagen.

Der erste Teil der Definition verlangt, dass die Produkte energiereicher sind als die Edukte. Diese Einschränkung wurde bereits von (Osterloh 2017) genutzt, um die Begriffe Photokatalyse und Photosynthese voneinander zu differenzieren. Der zweite Teil der Definition verlangt, dass die Sonnenenergie integriert im System geerntet und zur Verfügung gestellt wird.

	Lichtquelle	Künstliche Photosynthese
Lichtquelle	<ul style="list-style-type: none"> • Sonnenlicht • (unkonzentriert) 	<ul style="list-style-type: none"> • Künstliches Licht • Sonnenlicht (unkonzentriert oder konzentriert)
Lichtabsorber	<ul style="list-style-type: none"> • Molekulare Farbstoffe (Chlorophylle, Carotinoide, Phycocyanine) 	<ul style="list-style-type: none"> • Halbleiter (anorganisch, organisch) • Moleküle
Synthesewege	<ul style="list-style-type: none"> • Biochemisch (z. B. Calvin-Zyklus) 	<ul style="list-style-type: none"> • Elektrochemisch • (Thermo-) Katalytisch • Biotechnologisch
Katalysatoren	<ul style="list-style-type: none"> • Enzyme 	<ul style="list-style-type: none"> • Photokatalysatoren • Metalle (z. B. Gold) • Enzyme

Abbildung 9: Vergleich zwischen natürlicher und Künstlicher Photosynthese.

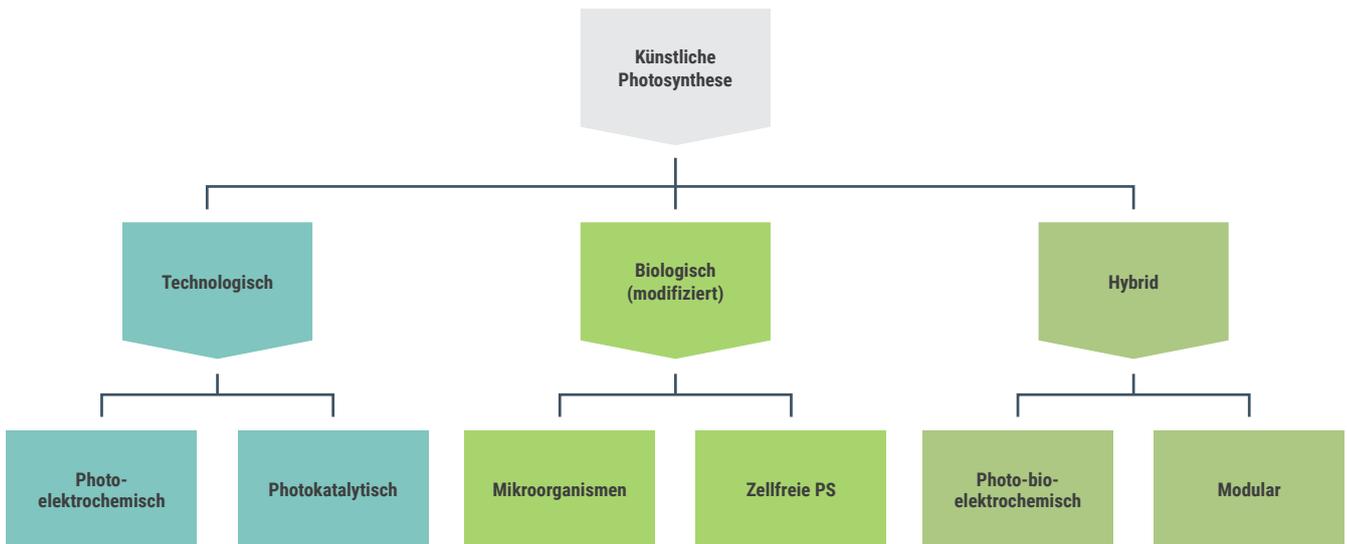


Abbildung 10: Einteilung verschiedener Routen der Künstlichen Photosynthese.

Im Kontext der Künstlichen Photosynthese lassen sich Prozesse entsprechend in 3 Kategorien einteilen (Abbildung 10). Rein technologische Ansätze nutzen ausschließlich nicht-biologische Elemente, um die geforderten Teilschritte zu ermöglichen. So werden hauptsächlich organische und anorganische Halbleiter, wie beispielsweise Solarzell-Materialien, für die Ladungstrennung genutzt und metallische oder molekulare Katalysatoren eingesetzt, um die Reaktionen zu den gewünschten Zielprodukten zu steuern. Die gängigen Technologien sind dabei die Photoelektrochemische Zelle (PEC = photoelectrochemical cell) und photokatalytische Routen.

Demgegenüber stehen die biotechnologischen bzw. modifiziert-biologischen Routen. Diese zeichnen sich maßgeblich dadurch ab, dass alle photosynthetischen Teilschritte in lebenden Mikroorganismen, wie beispielsweise Algen oder Cyanobakterien, ablaufen. Der Aspekt der Künstlichen Photosynthese liegt hierbei darin, dass die Stoffwechselprozesse der Mikroorganismen so verändert werden, dass vermehrt oder sogar hauptsächlich Produkte entstehen, die der entsprechende Mikroorganismus auf natürlichem Wege nicht erzeugen würde. Eine Zwischenrolle nehmen hybride Prozessrouten ein, in welchen biologische Systeme eng mit technologischen Elementen verknüpft werden. Dazu zählen beispielsweise Mikroorganismen, welche im Elektrolyten einer photoelektrochemischen Zelle, den dort erzeugten Pho-

tostrom nutzen, um biochemische Reaktionen durchzuführen. Neben solchen integrierten photobioelektrochemischen Ansätzen, können auch modular-hybride Ansätze verfolgt werden, in welchen beispielsweise die typische Lichtreaktion der Photosynthese über einen rein technologischen Prozessschritt dargestellt wird, während die Dunkelreaktion separat folgend in einem rein biotechnologischen Prozessschritt adressiert wird.

3.3 Elementare Reaktionen und Routen

3.3.1 Technologische Routen

3.3.1.1 Grundlagen der Photokatalyse und Photoelektrochemie

Rein technologische Ansätze im Kontext der Künstlichen Photosynthese nutzen Materialien und Konzepte, welche typisch für photochemische und photoelektrochemische Anwendungen sind. Allen gemein ist der Einsatz von Halbleitermaterialien als Photoabsorber oder Photokatalysator, welche analog zum Lichtsammelkomplex in der natürlichen Photosynthese die Lichtenergie einsammeln und, gegebenenfalls über Zwischenschritte, auf die Substrate übertragen. Die Unterschiede zwischen Photoabsorbieren, welche in der Photovoltaik eingesetzt werden und Photokatalysatoren sind generell ebenso fließend wie der Unterschied zwischen Photovoltaik und Künstlicher Photosynthese. Aus der Materialperspektive handelt es sich in beiden Fällen um Halbleiter, welche Licht absorbieren und in elektrische Ladungen umwandeln.

Es kann unterschieden werden in technologische, biologische und hybride Routen der Künstlichen Photosynthese.

Das Konzept ist vergleichbar mit Solarzellen, in welchen ebenfalls Halbleiter und Kombinationen von Halbleitern zum Einsatz kommen, um lichtinduziert elektrische Ladungen zu erzeugen. Im Gegensatz zur solaren Stromerzeugung mittels Solarzellen gehen technologische Routen der Künstlichen Photosynthese jedoch noch einen Schritt weiter und nutzen die im Halbleiterelement erzeugten Ladungen direkt und unmittelbar für eine chemische Reaktion. Somit wird im Falle der Künstlichen Photosynthese Lichtenergie in chemische Energie gewandelt. Dabei fließt zwar ein elektrischer Strom zwischen den Elektroden einer photoelektrochemischen Zelle (Abschnitt 3.3.1.2), die angeregten Elektronen bleiben jedoch im Reaktionssystem und werden in Reduktionsreaktionen umgesetzt, statt, wie bei photovoltaischen Systemen, an einen externen Verbraucher (z. B. Elektrolyseur oder Stromnetz) weitergeleitet zu werden. Noch offenkundiger wird dies im Falle der Photokatalyse (Abschnitt 3.3.1.2), wo die elektrische Spannung lediglich im Photokatalysator erzeugt wird und auch hier kein externer Strom fließt. Weitere Details zu verwendeten Materialien und Aufbauten von Zellen und Systemen werden in den nachfolgenden Unterabschnitten aufgeführt. An dieser Stelle sollen jedoch zunächst noch einige Begriffe und grundlegende Konzepte eingeführt und erklärt werden, die im Folgenden von Bedeutung sein werden. Dazu zählen die lichtinduzierte Ladungstrennung in Halbleitern sowie das dazugehörige Konzept von Bandlücken. Diese sind notwendig, um zu verstehen, wie viel Licht absorbiert werden kann (Größe der Bandlücke) und welche Ausgangsstoffe/Substrate umgesetzt werden können (Lage der Bandlücke - Oxidations- und Reduktionspotenziale). Diese beiden Eigenschaften sind maßgeblich für die Eignung eines Halbleiters zum Einsatz in photochemischen Verfahren der Künstlichen Photosynthese und beeinflussen direkt die erzielbaren Produkte.

Abbildung 11 zeigt ein typisches Bandlückendiagramm für einige gängige Photokatalysatoren. Darin markiert der untere, blaue Balken die obere Kante des sogenannten Valenzbandes

(VB), welches dem Oxidationspotenzial des Katalysatormaterials entspricht. Der obere, rote Balken markiert die untere Kante des Leitungsbandes (CB = conduction band) und entspricht dem Reduktionspotenzial. Diese Potenziale unterscheiden sich in ihrer absoluten Lage, je nachdem welche Referenzelektrode verwendet wird. Typischerweise wird die Normalwasserstoffelektrode (NHE = normal hydrogen electrode, Standard-Wasserstoffelektrode) bei einem pH-Wert von 7 als Referenzelektrode genutzt. Hier wird bereits ersichtlich, dass auch der pH-Wert eine Rolle für die Redox-Potenziale spielen kann. Generell jedoch verschiebt sich mit einer pH-Wert-Veränderung sowohl die Lage der Redox-Potenziale der Halbleiter als auch der Substrate um den gleichen Betrag, sodass letztendlich die relative Lage zueinander meist unverändert bleibt.

Aus Abbildung 11 wird ersichtlich, dass nahezu alle dargestellten Katalysatormaterialien prinzipiell in der Lage sind Wasser zu Sauerstoff zu oxidieren, da deren Oxidationspotenziale größer sind als die Energie, die notwendig ist, um diese sogenannte Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER = Oxygen Evolution Reaction) ablaufen zu lassen. Gleichwohl sind nicht alle gezeigten Katalysatormaterialien geeignet, um CO₂ zu reduzieren, da für diese Reaktion das Reduktionspotenzial oberhalb des auf der rechten Seite gezeigten Energieniveaus, also negativer, für die jeweils spezifische Reduktionsreaktion liegen muss. Beispielsweise kann das Titandioxid (TiO₂) aus einer rein thermodynamischen Perspektive z. B. CO₂ zu Methan (CH₄) reduzieren, jedoch nicht zu Ameisensäure (HCOOH), da das Energieniveau der letzteren Reaktion oberhalb des Reduktionspotenzials des TiO₂ liegt. Zudem müssen weitere Effekte, wie z. B. sog. Überpotenziale und Bänderkrümmung (englisch *band bending*) in Betracht gezogen werden, wenn eine Reaktion optimiert werden soll. Das Potenzial des Redoxpaares CO₂/CO₂⁻ liegt bei knapp -2 eV und ist entsprechend photoelektrochemisch nicht fassbar (Ola und Maroto-Valer 2015). Aus diesen Überlegungen heraus, zeigt sich bereits die hohe Relevanz der Materialforschung für eine Weiterentwicklung von katalytischen Materialien für pho-

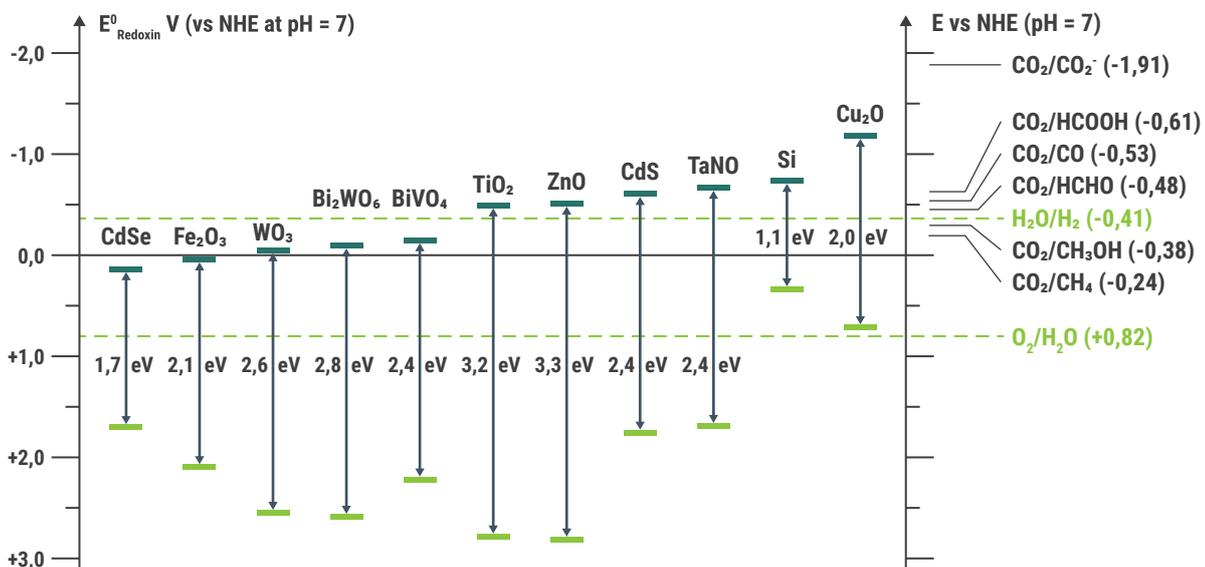


Abbildung 11: Lage der Valenz- und Leitungsbander (bzw. Oxidations-, Reduktions- und Reaktionspotenziale) einiger typischer Halbleiter-Photokatalysatoren; adaptiert von (Xie et al. 2016).

tosynthetische Prozesse. Neben der absoluten Lage der Reduktions- und Oxidationspotenziale ist auch deren Abstand, die sogenannte Bandlücke, von Bedeutung für photosynthetische und photokatalytische Prozesse. Die Bandlücke beschreibt die kleinste Energiedifferenz die notwendig ist, um ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband des Halbleitermaterials anzuregen. Nur angeregte Elektronen, welche sich also im Leitungsband befinden, sind energiereich genug, um sie für Reduktionsreaktionen zur Verfügung zu stellen. Die Bandlücke ist eine inhärente Materialeigenschaft, die in erster Näherung nicht von äußeren Einflüssen, wie beispielsweise dem pH-Wert abhängt. Dennoch lässt sich auch diese in bestimmten Grenzen verändern, indem bestimmte Materialeigenschaften, wie die Mikrostruktur, die Morphologie oder die kristallografische Modifikation, variiert werden. Ein typisches Beispiel ist TiO_2 , für welches, bei unveränderter chemisch-stöchiometrischer Zusammensetzung, elf bekannte kristalline Modifikationen, sog. Polymorphe, existieren. Jedes Polymorph hat dabei eine von den anderen etwas abweichende Bandlücke.

Während die absolute Lage der Reduktions- und Oxidationspotenziale vorgibt welche Reaktionen prinzipiell aus thermodynamischer Sicht möglich sind, ist die Bandlücke maßgeblich dafür verantwortlich, wie viel der eingestrahlt Lichtenergie für eine Reaktion verwertbar ist. Ist die Bandlücke gering, wie z. B. beim Silizium ($E_B \approx 1,1 \text{ eV} \equiv \lambda \approx 1100 \text{ nm}$), kann ein großer Teil des Sonnenspektrums verwendet werden, nämlich die gesamte elektromagnetische Strahlung, welche eine größere Energie als die der Bandlücke aufweist. Im Falle von Silizium wäre dies entsprechend Licht mit einer Wellenlänge kleiner 1100 nm . So können effiziente Lichtabsorber designt werden, welche einen großen Teil des sichtbaren Lichts sowie der UV-Strahlung aufnehmen und verwerten können. Dieser Umstand würde grundsätzlich nahelegen, dass Materialien mit einer geringen Bandlücke höhere Effizienzen erreichen könnten, da diese einen größeren Anteil des Spektrums nutzen können. Jedoch ist es so, dass die Energie von höherenergetischen Photonen (Lichtteilchen) nur genau zu dem Teil genutzt werden kann, welcher der Energie der Bandlücke entspricht. Dennoch bedarf es eben dieser Mindestenergie, entsprechend der Bandlücke, damit die Reaktion stattfinden kann. Die überschüssige Energie wird in Phononen (Gitterschwingungen) umgewandelt und als Wärme abgegeben. Somit geht sie für die chemische Energiespeicherreaktion ungenutzt verloren.

Für Halbleiter mit geringen Bandlücken lässt sich also zusammenfassen, dass viel Licht des Spektrums absorbiert werden kann, aber nur geringe Anteile der verfügbaren Energie produktiv nutzbar sind. Auch müssen die dann geringen Reduktions- und Oxidationspotenziale sorgfältig auf die Zielreaktion abgestimmt werden. Auf der anderen Seite stehen die Halbleiter mit großer Bandlücke. Diese können Photonen mit geringer Energie nicht aufnehmen und sind somit, in erster Näherung, für Photonen mit großer Wellenlänge (niedrige Energie) transparent. Dies bedeutet, dass diese Art von Halbleitern nur einen geringen, hochenergetischen Teil des Sonnenspektrums aufnehmen kann, dafür aber einen Großteil der Energie der absor-

bierten Lichtquanten auch umsetzen kann. Diese Betrachtung ist dahingehend relevant, um zu erklären, dass es mit einem einzigen Halbleiter nicht möglich ist, die gesamte Lichtenergie, welche auf die Erdoberfläche trifft, zu nutzen. Entweder es wird ein großer Teil des Spektrums absorbiert, jedoch nur ein geringer Teil der Photoenergie genutzt (Halbleiter mit geringer Bandlücke) oder umgekehrt (Halbleiter mit großer Bandlücke). Diese Korrelation wurde bereits im Jahre 1961 durch Shockley und Queisser (Shockley und Queisser 1961) publiziert und genutzt, um den maximalen Wirkungsgrad einer Solarzelle als Funktion der Bandlücke zu berechnen. Der Berechnung zufolge liegt die optimale Bandlücke eines einzelnen Halbleiter-elementes mit p-n-Übergang bei $1,4 \text{ eV}$ und ergibt einen maximalen Wirkungsgrad bei $33,7 \%$ unter Annahme des AM 1.5 Solarspektrums. Diese Berechnungen wurden mit Fokus auf Solarzellen zur Stromerzeugung durchgeführt, zeigen jedoch klar, dass eine 100-prozentige Umwandlung der Sonnenenergie in elektrische Energie mit einem einzigen Material physikalisch nicht möglich ist. Dies gilt ebenfalls für die Umwandlung in chemische Energie, da auch hier die Erzeugung von freien Elektronen durch Lichtanregung am Anfang des Prozesses steht. Dennoch kann diese Grenze technologisch überwunden werden, indem verschiedene Halbleiter, welche möglichst unterschiedliche Bereiche des Sonnenspektrums absorbieren, geschickt übereinandergeschichtet werden. So erzeugt zwar jeder einzelne Halbleiter eine geringere Einzeleffizienz³, welche sich jedoch insgesamt zu einer Effizienz aufsummieren können, welche das physikalische Shockley-Queisser Limit übersteigt. Hier ist also zwischen der Einzel-Materialeffizienz und der Gesamt-Bauteileffizienz zu unterscheiden. Dies ist insbesondere der Fall in sogenannten Tandem-Solarzellen (auch: Stapelsolarzellen, Mehrfachsolarzellen, englisch multi-junction solar cells). Mit solchen Bauteilen können Effizienzen von bis zu 45% erreicht werden (Multijunction III-V Photovoltaics Research). Dieser Effizienzsteigerung steht jedoch auch ein erhöhter Produktionsaufwand, und somit stark erhöhte Material- und Produktionskosten, entgegen, sodass solche Zellen bislang nicht auf dem Endverbrauchermarkt Einzug gefunden haben, sondern vielmehr in Spezialanwendungen, in welchen die Produktionskosten eine untergeordnete Rolle spielen, beispielsweise der Raumfahrt, Verwendung fanden.

An dieser Stelle zeigt sich bereits die enge Verwandtschaft der Photovoltaik mit den technologischen Routen der Künstlichen Photosynthese. Bei der Künstliche Photosynthese werden die erzeugten Elektronen direkt für eine chemische Umwandlung genutzt, statt diese nur in einen Speicher beziehungsweise in das Stromnetz einzuspeisen. Dazu bedarf es neben einem Material, in welchem die lichtinduzierte Ladungstrennung erfolgt, eines weiteren Materials, welches die chemische Umwandlung ermöglicht - einen Katalysator. In solch einem Fall wird ein Elektrokatalysator benötigt, also ein Stoff, welcher die angeregten Elektronen auf ein Zielmolekül übertragen kann.

› Neben dieser Kombination von zwei unterschiedlichen Materialien, welche die verschiedenen Teilschritte übernehmen, existieren auch Materialien, in welchen die drei Teilschritte

³Geringere Einzeleffizienzen sind dadurch begründet, dass die einzelnen Photovoltaikmaterialien übereinandergestapelt werden und sich entsprechend teilweise gegenseitig abdunkeln. Hinzu kommt, dass verschiedene Halbleiter Überlappungen im Absorptionsbereich aufweisen können. Wenn die Lichtenergie bereits durch das oberhalb liegende Halbleitermaterial absorbiert wurde, steht es dem darunterliegenden Halbleiter nicht mehr zur Verfügung, sodass sich dessen Einzeleffizienz verringert

- › 1. Lichtinduzierte Ladungstrennung,
- › 2. Ladungstransport,
- › 3. (Redox-)Reaktion integriert ablaufen.

Diese Materialien sind die Photokatalysatoren, die bereits oben Erwähnung fanden. Wie beschrieben ist der Photoabsorber ein Halbleiter, der das Licht absorbiert und in Ladungsträger umwandelt. Wenn dieser zusätzlich auch die gewünschte Reaktion katalysiert, spricht man von einem Photokatalysator, also einem einzigen Material, welches beide Funktionen erfüllt. Wenn der Absorber kein ausreichend guter Katalysator für die Zielreaktion ist, wird zusätzlich ein reiner Katalysator eingesetzt, der in diesem Zusammenhang oft als „Ko-Katalysator“ bezeichnet wird. In der PEC wird vornehmlich nur noch die letztgenannte Kombination aus Photoabsorber und Katalysator verwendet, wobei auch der Begriff Photokatalysator häufig vorzufinden ist.

Die Forschung muss sich die Frage stellen, welche Materialien zur Verfügung stehen und am geeignetsten sind. Besonders die verschiedenen Arten von Halbleiter(typen) (HL) sind hier von Interesse. Diese sind zunächst entweder sogenannte Elementhalbleiter, wie z. B. Silizium, Germanium und Selen, sowie sogenannte Verbindungshalbleiter, welche aus einer geeigneten Kombination zweier oder mehrerer Elemente bestehen und so die elektrische Leitfähigkeit von Halbleitern aufweisen. Zu den Verbindungshalbleitern zählen beispielsweise III-V- oder II-VI-Halbleiter, deren Bezeichnung sich der Hauptgruppe der Elemente herleitet, aus welchen sie aufgebaut sind. So besteht der III-V-Halbleiter GaAs entsprechend aus Gallium (3. Hauptgruppe) und Arsen (5. Hauptgruppe). Weiterhin ist es möglich auch mehr als zwei Elemente derart zu kombinieren, sodass ternäre und quaternäre Verbindungshalbleiter erzeugt werden können. Ein Beispiel sei das $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$, welches entsprechend Gallium und Indium (3. Hauptgruppe) und Arsen und Phosphor (5. Hauptgruppe) in einem Material vereint. Durch die Variabilität der qualitativen und quantitativen chemischen Zusammensetzung ergeben sich bei Verbindungshalbleitern entsprechend einige besondere Vorteile. Dazu zählt insbesondere die Variabilität der Bandlücken in deren Lage und Größe. Einen weiteren Freiheitsgrad liefert die Möglichkeit der sogenannten Dotierung der Halbleitermaterialien, mit welcher sich die Ladungsträgerdichte im Material anpassen lässt. Hier spricht man von n-Dotierung („n“ für negativ), bei welcher elektronenreichere Verunreinigungen gezielt in den Halbleiter eingebracht werden, bzw. p-Dotierung („p“ für positiv) bei welcher elektronenärmere Elemente zum Einsatz kommen. Somit ergibt sich eine zunächst große Bandbreite an Materialien, welche generell für die Lichtabsorption und Ladungstrennung geeignet wäre. Ziel der Forschung wird entsprechend die Suche nach stabilen, günstigen und für eine spezifische Reaktion geeigneten Halbleitern sein.

Anders als in der Photovoltaik sind die Materialien in der Photokatalyse bzw. Künstlichen Photosynthese einem gewissen Reaktionsmedium ausgesetzt, welches üblicherweise Wasser enthält. Alle aus der Photovoltaik bekannten Halbleiter (kom-

posite), die unter Bestrahlung nicht stabil gegenüber einem solchen wässrigen System sind, können nicht oder nur nach besonderer chemischer Oberflächenbehandlung in der Photokatalyse bzw. Künstlichen Photosynthese genutzt werden. Dies betrifft vor allem einige Sulfide (z. B. ZnS, CdS) und die aktuell stark beforschten (organischen) Perowskite.

3.3.1.2 Photoelektrochemische Zelle

Photoelektrochemische Zellen sind im grundlegenden Aufbau analog zu Elektrolyseuren bzw. deren umgekehrten Pendant, den Brennstoffzellen. Sie bestehen aus zwei Elektroden (Anode und Kathode), welche elektrisch leitend verbunden sind. Das kann entweder durch eine Verkabelung oder durch einen engen direkten Kontakt der Elektroden (kabellos) der Fall sein (siehe Abbildung 12).

Die Elektroden sind in einen Elektrolyten getaucht, sodass an der Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche die gewünschte elektrochemische Reaktion ablaufen kann. Im einfachsten Fall ist der Elektrolyt Wasser, welches zu Wasserstoff umgesetzt wird. In komplexeren Fällen wird CO_2 , entweder gasförmig oder gelöst in Wasser, an der Elektrode zu dem Zielprodukt umgesetzt. Wird eine Elektrode nicht in flüssigem Medium, sondern in einer Gasatmosphäre eingesetzt, spricht man von einer Gasdiffusionselektrode. Jedoch muss auch in diesem Fall die Elektrode durch einen Elektrolyten (Wasser) benetzt sein, damit die Reaktion des CO_2 an der Elektrode stattfinden kann. Eine Besonderheit der photoelektrochemischen Zelle ist, dass mindestens eine Elektrode photoaktiv sein muss, also aus einem

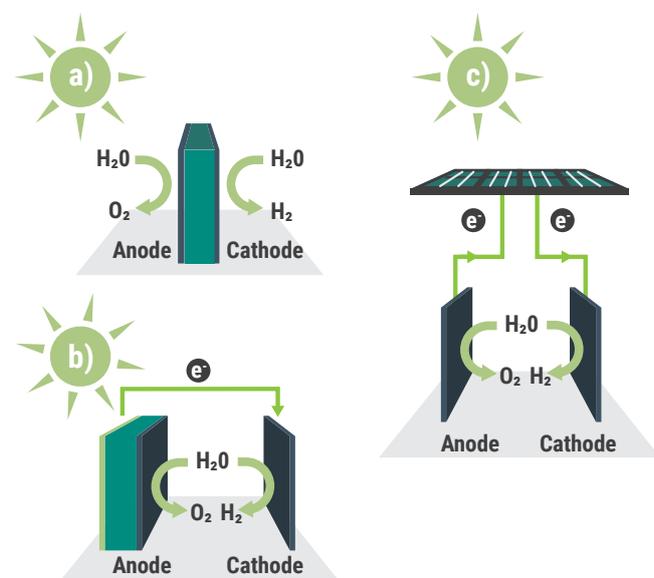


Abbildung 12: Schematische Darstellung drei verschiedener Photoelektrochemischer Wasserspaltungsmöglichkeiten (a) Voll integriert/drahtlose PEC (b) teilweise integriert/verdrahtete PEC (c) nicht integriert/modulare PEC (Liu et al. 2019). Nachgedruckt mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

Halbleitermaterial besteht, welches freie Ladungsträger bei Bestrahlung mit Licht erzeugt. Entsprechend muss eine photoelektrochemische Zelle auch ein Gehäuse aufweisen, welches die Bestrahlung der Elektrode durch das Sonnenlicht zulässt.

Gleichwohl ergibt sich daraus auch der wesentliche Unterschied, dass sich die Spannung der photoelektrochemischen Zelle zunächst aus der Photospannung ergibt und in erster Näherung (maximal) der Größe der Bandlücke des Halbleiters entspricht. Das lässt sich damit erklären, dass die Ladungsträgerdichte in Halbleitern wesentlich geringer ist als in Metallen (welche typischerweise in Elektrolysezellen eingesetzt werden). Entsprechend sind Halbleiter im Gegensatz zu Metallen nicht so einfach durch externe Spannungen polarisierbar.

Halbleiter lassen sich in zwei Kategorien-Typen zusammenfassen – n-Typ Halbleiter und p-Typ Halbleiter. n-Halbleiter können generell nur für Anoden, also für Oxidationsreaktionen, eingesetzt werden. n-Halbleiter sind typischerweise Oxide, wie z. B. TiO_2 , ZnO , BiVO_4 , WO_3 , Fe_2O_3 , CeO_2 , Bi_2WO_6 und ZnSe . Aber auch Halogenide, Selenide und Sulfide, wie AgI , CdS und CdSe , werden in der Forschung betrachtet (Del Angel *et al.* 2018). Die meisten n-Halbleiter sind geeignet, um Wasser zu oxidieren, da deren Oxidationspotenzial, also die obere Kante des Valenzbandes, weitaus größer ist, als die für die Wasseroxidation benötigten $+1,23$ V (vs. NHE). Gleichzeitig ist jedoch die Lage des Leitungsbandes meist zu niedrig, um Wasser zu reduzieren. Benötigt werden dazu ca. $-0,4$ V (vs. NHE). Dementsprechend bedarf es in der Regel immer zwei Katalysatormaterialien, um beide Teilreaktionen ablaufen zu lassen.

p-Halbleiter können andererseits nur für Kathoden, also für Reduktionsreaktionen, wie die Wasserreduktion (HER = Hydrogen Evolution Reaction, Wasserstoffentstehungsreaktion) oder die CO_2 -Reduktion ($\text{CO}_2\text{RR} = \text{CO}_2$ Reduction Reaction), eingesetzt werden. Typische p-Halbleiter sind Bi_2O_3 , V_2O_5 , BiOI , BiOBr , BiOCl , CuO , Cu_2O (Del Angel *et al.* 2018).

Aus diesen Maßgaben ergeben sich verschiedene grundlegende Möglichkeiten des Aufbaus. So kann entweder die Anode oder die Kathode aus dem photoaktiven Halbleiter bestehen oder aber auch beide Elektroden. Zudem wird generell noch unterschieden, ob die Elektroden über Kabel/Drähte verbunden sind oder ein kabelloses Zelldesign vorliegt. Im letzteren Fall wird im Allgemeinen von einem „Künstlichen Blatt“ gesprochen. Dies ist z. B. Gegenstand im BMBF-geförderten Projekt DEPECOR.

Bei Nutzung von Zellen mit einer Halbleiter-Anode (Wasseroxidation im Fokus) und einer Metallkathode wird die Lage des Leitungsbandes auf die metallische Elektrode übertragen. Entsprechend ist die Spannung der Zelle im Grunde gleich der Größe der Bandlücke des Halbleiters. Werden eine Halbleiter-Kathode und eine Metall-Anode eingesetzt, verhält es sich dazu analog. In diesem Fall wird jedoch die Lage des Valenzbandes des Halbleiters auf die Metall-Anode „portiert“.

Bei Zellen mit zwei Halbleiter-Elektroden müssen die Bandlücken der Halbleiter überlappen, da sonst der folgende Mechanismus nicht ablaufen kann: Auf der Anoden-Seite ist die Lage des Valenzbandes relevant, die „Portierung“ der Lage des Leitungsbandes des Anoden-Halbleiters auf die Kathode findet aber nicht statt, so wie im Falle einer Metall-Kathode (vgl. Absatz zuvor). Vielmehr ist es so, dass die Elektronen, welche von der Anode abfließen, in das Valenzband des Kathoden-Halbleiters „fallen“ und dort mit den Löchern rekombinieren. Durch eine photonische Anregung des Kathoden-Halbleiters entstehen dort wiederum freie Elektronen im Leitungsband des Kathoden-Halbleiters, welche dann die Reduktionsreaktion ermöglichen. Dementsprechend ist beim n-Typ Halbleiter für die Kathode das Leitungsband-Niveau von Bedeutung. Es ist wichtig anzumerken, dass also im Falle der Tandem-Konfiguration mit zwei Halbleiter-Elektroden insgesamt zwei Photonen (je eins pro Elektrode) absorbiert werden müssen, damit die Reaktion stattfindet.

Um Reduktionsreaktionen zu ermöglichen, die sonst mit solchen autarken, rein lichtgetriebenen, photoelektrochemischen Zellen aufgrund der Lage des Leitungsbandes des Anoden-Halbleiters, nicht greifbar wären, ergibt sich aber die Möglichkeit, eine externe Spannung anzulegen und somit das Potenzial an der Kathode etwas weiter ins Negative zu verlagern. Um den autarken Charakter einer Apparatur im Kontext der Künstlichen Photosynthese zu wahren, würde die externe Spannung sinnvollerweise durch eine PV-Zelle erzeugt. In diesem Fall spricht man von einer sogenannten PV-assistierten PEC.

Grundsätzlich sind die Halbleiterelektroden also bereits bei alleiniger Nutzung (ohne weitere Hilfsmittel) in der Lage die avisierten Reaktionen durchzuführen. In realen Systemen ist es jedoch so, dass die Reaktionen durch sogenannte Überpotenziale teilweise stark gehemmt sind, und die Reaktionsgeschwindigkeiten und Ausbeuten entsprechend sehr gering ausfallen können. Aus diesem Grund werden, wie in Abschnitt 3.3.1.1 angedeutet, Katalysatoren auf die Halbleiterelektroden aufgebracht. Die Katalysatoren reduzieren die Aktivierungsenergien für die avisierten Reaktionen und erhöhen somit Reaktionsgeschwindigkeiten. Durch die erhöhten Reaktionsgeschwindigkeiten sinken die Überpotenziale so weit, dass Reaktionen, welche praktisch sonst nicht ablaufen würden, dennoch stattfinden und entsprechend zu nennenswerten Ausbeuten führen.

Weiterhin konnten interessante alternative Feststoffe für die H_2 -Bildungskatalyse auf Basis günstiger Metalle entwickelt werden. Hier sind besonders Legierungen der Metalle Eisen, Cobalt und Nickel zu nennen, wobei letzteres wie erwähnt bereits heute kommerziell in alkalischen Elektrolyseuren verwendet wird. Aber auch preisgünstige alternative Verbindungen wie Molybdänsulfide erreichen inzwischen beachtliche Reaktionsgeschwindigkeiten bei gleichzeitig sehr guter Materialstabilität.

Insgesamt ist Wasserstoff ein interessantes Zielmolekül für die Künstliche Photosynthese und in Industrieländern wie Deutschland besteht ein großer Bedarf (und damit ein Markt) für Wasserstoff in der Chemischen Industrie (Dau *et al.* 2019).

3.3.1.2.1 Gegenüberstellung der Künstlichen Photosynthese mit Power-to-X-Technologien

Bei der Künstlichen Photosynthese soll der Prozess in einem integrierten Apparat stattfinden, der ausschließlich mit Sonnenenergie angetrieben wird. Hier besteht der signifikante Unterschied zu Power-to-X-Anlagen, da hier die Energiegewinnung in einem vorgeschalteten Prozess durchgeführt werden kann.

Power-to-X-Prozesse, wie z. B. die Methanol-Synthese über die Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC = Direct Methanol Fuel Cell) oder die Festelektrolytzelle (SOEC = Solid Oxide Electrolysis Cell), basieren auf stromgetriebenen Reaktionen. Ebenso wie bei der Künstlichen Photosynthese laufen Redoxreaktionen ab, also Reaktionen bei denen Elektronen übertragen werden. Wird der Strom zudem aus Sonnenenergie gewonnen, wirken die Technologien ähnlich. Werden jedoch die Entwicklungsziele etwas genauer betrachtet, sind deutliche Unterschiede zu erkennen. So sind die erzielbaren Stromdichten in photoelektrochemischen Zellen oder auch PV-Anlagen vergleichsweise stark limitiert. Eine Stromdichte von 1000 mA/cm^2 , welche den unteren Grenzwert darstellt, ab welchem Elektrolyseure als wirtschaftlich tragbar angesehen werden können, ist in Apparaten der Künstlichen Photosynthese schlichtweg nicht realisierbar. Dies liegt daran, dass die natürlich direkte Sonneneinstrahlung an der Erdoberfläche eine begrenzte spezifische Bestrahlungsstärke (englisch irradiance) von ca. 100 mW/cm^2 aufweist⁴. Die Reduktion von CO_2 benötigt ca. 2 V Spannung in der Zelle, welche sich aus der Differenz zwischen dem Potenzial der Wasseroxidation ($+0,82 \text{ V}$ vs. NHE @ pH 7, vgl. Abbildung 11) und dem Potenzial der CO_2 -Reduktion zum Zielmolekül ($-0,24 \text{ V}$ vs. NHE @ pH 7 für CH_4 bis $-0,61 \text{ V}$ vs. NHE @ pH 7 für HCOOH , vgl. Abbildung 11), zzgl. eines realistischen Überpotenzials von $0,6\text{--}0,7 \text{ mV}$, ergibt. Entsprechend sind die theoretisch erreichbaren Stromdichten im Bereich von 50 mA cm^{-2} . Diese reduzieren sich in der Realität jedoch weiter. Zum einen, durch das o. g. Schockley-Queisser-Limit, zum anderen, durch sogenannte Verlustströme, welche beispielsweise an Grenzflächen auftreten. Dadurch ergeben sich realistische Stromdichten von etwa $0,15\text{--}0,20 \text{ mA cm}^{-2}$. Für die Künstliche Photosynthese stellt das insofern einen Vorteil dar, da auch katalytische Metalle verwendet werden können, welche bei höheren Stromdichten nur eine geringe Lebensdauer aufweisen würden. Aus diesem Grund ist in der Elektrolyse, welche intensiviert und mit hohen Stromdichten abläuft, Iridium der Katalysator der Wahl, während in photoelektrochemischen Zellen auch weniger „gute“ und entsprechend kostengünstigere, Katalysatoren eingesetzt werden können.⁵ PEC-Zellen müssen jedoch auch gar nicht zwangsläufig so hohe Stromdichten erreichen wie Elektrolyseure. In Elektrolyseuren sind diese notwendig, um die hohen

Investitionskosten bezogen auf das Produkt möglichst gering zu halten. Bei PEC hingegen sind die Investitionskosten (bezogen auf die Elektrodenfläche) prinzipiell geringer, da es sich um eine integrierte Hybridtechnik handelt, d. h. Mehrkosten sind nur jene, die über eine vergleichbare PV-Zelle hinausgehen.

Ein Elektrolyseur ist also eine (notwendigerweise) intensiviertere Umwandlungseinheit, während eine PEC-Zelle dies nicht sein muss, da sie über die gesamte Solarkollektorfläche verteilt ist.⁶ Die gemeinsame Vergleichsbasis sollte also nicht die Stromdichte, sondern der Gesamtstrom (als Maß für die Produktionskapazität) sein. So hat man in einer PEC insgesamt wesentlich mehr Elektrodenfläche, was auch bei niedrigeren Stromdichten letztendlich den gleichen Gesamtstrom liefern kann. Eine PEC mit einer Elektroden-/Kollektorfläche von 1000 m^2 und einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2} liefert einen Gesamtstrom von 100 kA . Der gleiche Gesamtstrom würde auch in einem Elektrolyseur, welcher mit einer Stromdichte von 1 A cm^{-2} aber nur 10 m^2 Elektrodenfläche arbeitet, erzeugt werden.

Photoelektrochemische Zellen benötigen ferner auch keine Trafos bzw. Gleichrichter und keine Strominfrastruktur und können autark betrieben werden. Ein Netzanschluss und Netzausbau müssen also nicht in die Kalkulationen einbezogen werden. Hinzu kommt, dass aufgrund der geringeren spezifischen Leistungen einer PEC auch wesentliche geringere Sicherheitsanforderungen im Vergleich zu Elektrolyseuren zu erwarten sind.

Durch die Autarkie ergibt sich zudem der Vorteil, dass die Technologien der Künstlichen Photosynthese in erster Instanz unabhängig von den Preisentwicklungen des Strommarktes sind. Demgegenüber steht die Abhängigkeit der Technologien von der Sonneneinstrahlung, welche regional gesehen jedoch als konstant betrachtet werden kann und nur natürlichen Einflüssen - Tageszeit, Jahreszeit und Tag-Nacht-Rhythmus - unterworfen ist. Die Unabhängigkeit vom Strommarkt bietet den klaren Vorteil, dass spekulative Prognosen umgangen werden können und geografische Standorte zur Ermittlung von Sweet Spots lediglich auf Basis der natürlichen Einflussfaktoren miteinander vergleichbar sind.

Für die Entwicklung und Skalierung von Power-to-X-Verfahren und der Künstlichen Photosynthese bestehen ähnliche bis hin gleiche Probleme. Für Prozesse der Künstlichen Photosynthese gilt zunächst, kompetitiv bei der Effizienz und den Kosten zu Power-to-X zu werden. Das Künstliche Blatt könnte in großem Maßstab kosteneffizienter sein als Power-to-X-Verfahren. Aber um dies zu erreichen, muss es zunächst mit bestehenden Systemen konkurrieren, welche Wasserstoff erzeugen und Kohlenstoff mit Hilfe von Elektrizität und nicht mit Sonnenlicht binden. Es muss demonstriert werden, dass

⁴ Die Bestrahlungsstärke ergibt sich aus der Solarkonstante von ca. 1360 W m^{-2} oberhalb der Atmosphäre (AM0). Nach DIN IEC 904-3 (1989), welches das Spektrum für AM1,5, also der Bestrahlung der Erdoberfläche unter einem Zenitwinkel von $48,2^\circ$, wiedergibt, beträgt die entsprechende Bestrahlungsstärke 1000 W m^{-2} , also entsprechend 1000 mW cm^{-2} .

⁵ Aufgrund der geringeren Stromdichten, und folglich der geringeren elektrischen Belastung, kommen Verlustströme weniger zum Tragen und die Anforderungen an die Katalysatormaterialien sind somit wesentlich geringer.

⁶ In einer photoelektrochemischen Zelle sowie in der Photokatalyse ist die gesamte bestrahlte Fläche zwangsläufig auch die Reaktionsfläche (Photoelektrode bzw. Photokatalysatoroberfläche). Das führt zu geringeren Kosten im Materialeinsatz.

die Technologie der Künstlichen Photosynthese auch außerhalb des Labors funktioniert. Dabei muss sie nicht nur eine annehmbare, sondern eine marktfähige Effizienz nachweisen. Außerdem muss sie einen Kraftstoff oder eine Chemikalie herstellen können, die einem ungedeckten Bedarf des Marktes entspricht, und das zu wettbewerbsfähigen Kosten (Katherine Bourzac 2016).

3.3.2 Biotechnologische und hybride Route - Modifikation („Engineering“ der Photosynthese)

Die Photosynthese ist ein über drei Milliarden Jahre evolutiv optimierter und weithin konservierter Prozess, durch den Cyanobakterien, Algen und Pflanzen mit der Energie des Sonnenlichts aus CO_2 , Wasser und Mineralien Biomasse aufbauen und dabei Sauerstoff freisetzen (oxygenische PS). Daneben gibt es phototrophe Bakterien, die statt des Wassers Schwefelwasserstoff, Fe^{2+} , Sulfid- oder Nitrit-Ionen oxidieren (anoxygenische PS). Die Photosynthese lässt sich grob in drei Schritte einteilen: (1) Photoneinfang, Wasserspaltung und Elektronentransport zur (2) Synthese von NADPH und ATP für die (3) Fixierung von CO_2 durch den Aufbau von Kohlenhydraten über den Calvin-Benson-Bassham-Zyklus (CBB), der im Gegensatz zu den „Lichtreaktionen“ (1) und (2) auch in der Dunkelheit ablaufen kann.

Die energetische Effizienz der Photosynthese, d. h. das Verhältnis von chemisch gebundener Energie zur Energie des absorbierten Lichts, erreicht in der Praxis Maximalwerte von 1-2 % für Nutzpflanzen und 0,1 % für die meisten anderen Pflanzen. Diese Grenzen stellen Landwirtschaft und industrielle Biotechnologie vor große Herausforderungen, da signifikant erhöhte Ertragssteigerungen und die Produktion von Biomasse im Zentrum aller Lösungsansätze für die globalen Versor-

gungsprobleme der nächsten Jahrzehnte stehen. Theoretische Modellierungen zeigen, dass die Verbesserung der Photosynthese die einzige praktikable Option ist, um die notwendigen Ertragssteigerungen zu erreichen. Folglich ist die Steigerung der Effizienz über den evolutiv erreichten Status hinaus das vorrangige Ziel der Photosyntheseforschung. Entsprechende Modifikationen der biologischen Photosynthese sollen nachfolgend näher beleuchtet werden. Diese Ansätze zielen auf

- › die Optimierung der Lichtausbeute,
- › die Optimierung der photosynthetischen Enzyme (insbesondere RuBisCO),
- › die Umgehung der Photorespiration und
- › die Einführung kohlenstoffkonzentrierender Mechanismen (carbon capture mechanism, CCM).

Das immer leistungsfähigere Methodenarsenal der synthetischen Biologie in Kombination mit der *in-silico*-Modellierung von Stoffwechselwegen ermöglicht jetzt auch das weitgehende Metabolic Engineering (ME) von (phototrophen) Produktionsorganismen bis zum Aufbau von großen Gen-Clustern und Chromosomen. Damit bestehen auch reale Optionen für die

- › Integration und den de novo-Aufbau von alternativen CO_2 -fixierenden Stoffwechselwegen und die
- › Integration von Biosynthesewegen zu organischen Verbindungen

3.3.2.1 Lichtabsorption

Der Lichtzyklus ist durch die Umwandlung von Licht in chemische Energie charakterisiert. Die Energie aus der Lichtabsorption in den Photosystemen I und II (PSI und PSII) wird

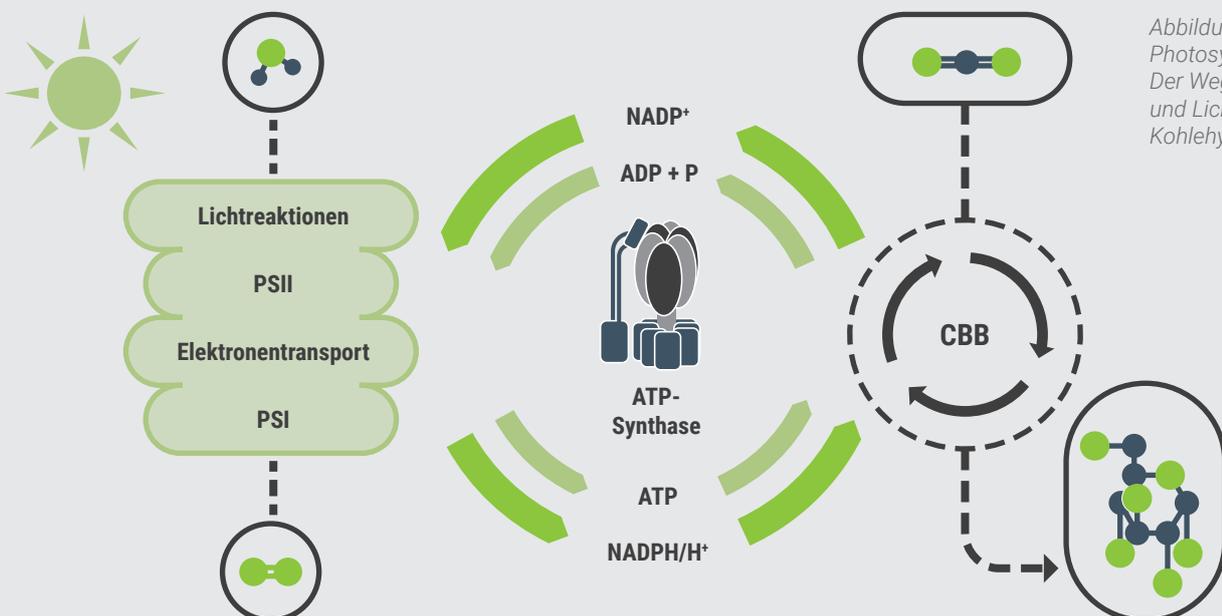


Abbildung 13: Photosynthese: Der Weg von CO_2 und Lichtenergie zu Kohlenhydraten.

dabei in chemische Energie umgewandelt. Am PSII findet die Zerlegung des Wassers in Sauerstoff, Protonen und Elektronen statt. Das PSI liefert Energie und Reduktionsäquivalente (Elektronen) für die Synthese von NADPH und der aus beiden Prozessen resultierende Protonengradient treibt die Synthese von ATP an. Die Photosysteme unterscheiden sich durch die Anteile von Chlorophyllvarianten mit verschiedenen organischen Seitenketten und dementsprechend leicht versetzten Absorptionsspektren. Nach Absorption von Photonen übertragen die Chlorophyllmoleküle die Anregungsenergie an das Reaktionszentrum des jeweiligen Photosystems, wo es zu Ladungstrennungen und Abgabe von Elektronen kommt. Im Lichtsammelkomplex des PSII befinden sich etwa 200 proteingebundene Chlorophyllmoleküle. Der zentrale Bereich enthält etwa 50 Chlorophyll-a-Moleküle (Berg *et al.* 2018).

Von den Chlorophyllen existieren mehrere Formen, die sich in ihren Seitenketten und Absorptionsmaxima unterscheiden. Chlorophyll a und b besitzen jeweils zwei wichtige Absorptionsmaxima mit hohen Extinktionskoeffizienten (größer als $10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$) im blauen (zwischen 400 und 500 nm) und roten (zwischen 600 und 700 nm) Teil des Spektrums (Berg *et al.* 2018).

Die Photonen des Sonnenlichts von etwa 500 bis 600 nm (grünes Licht) werden nicht direkt genutzt. In tieferen Gewässern, in die rotes Licht aufgrund der Absorption des Wassers kaum durchdringt und Konkurrenz zu Mikro- und Makroalgen herrscht, können Cyanobakterien und Rotalgen mithilfe von Bilin-Pigmenten zusätzlich auch grünes bis gelbes Licht als Energiequelle nutzen und die Absorptionslücke der Chlorophylle schließen. In den meisten photosynthetischen Organismen findet man neben der Vielzahl an Chlorophyllen auch einige Carotinoide in der Thylakoidmembran. Beispielsweise absorbieren beta-Carotine in einem ähnlichen Bereich wie die erste Absorptionsbande der Chlorophylle zwischen 400 und 500 nm. Demnach sind die Carotine als ergänzte Antennen zu verstehen, die im selben Wellenlängenbereich weitere Photonen zur Energiegewinnung einfangen. Zudem erfüllen sie im energiereichen blauen Bereich des Spektrums eine Schutzfunktion vor zu starker Strahlung.

Für eine künstliche Anpassung der Photosynthese bietet es sich an, die Absorption auf den ungenutzten Teil des Spektrums zu erweitern. Das trifft vor allem auf den Bereich der höheren Wellenlängen ab 700 nm zu, da hier bereits natürliche Chromophore existieren, die geeignet wären. Neben den

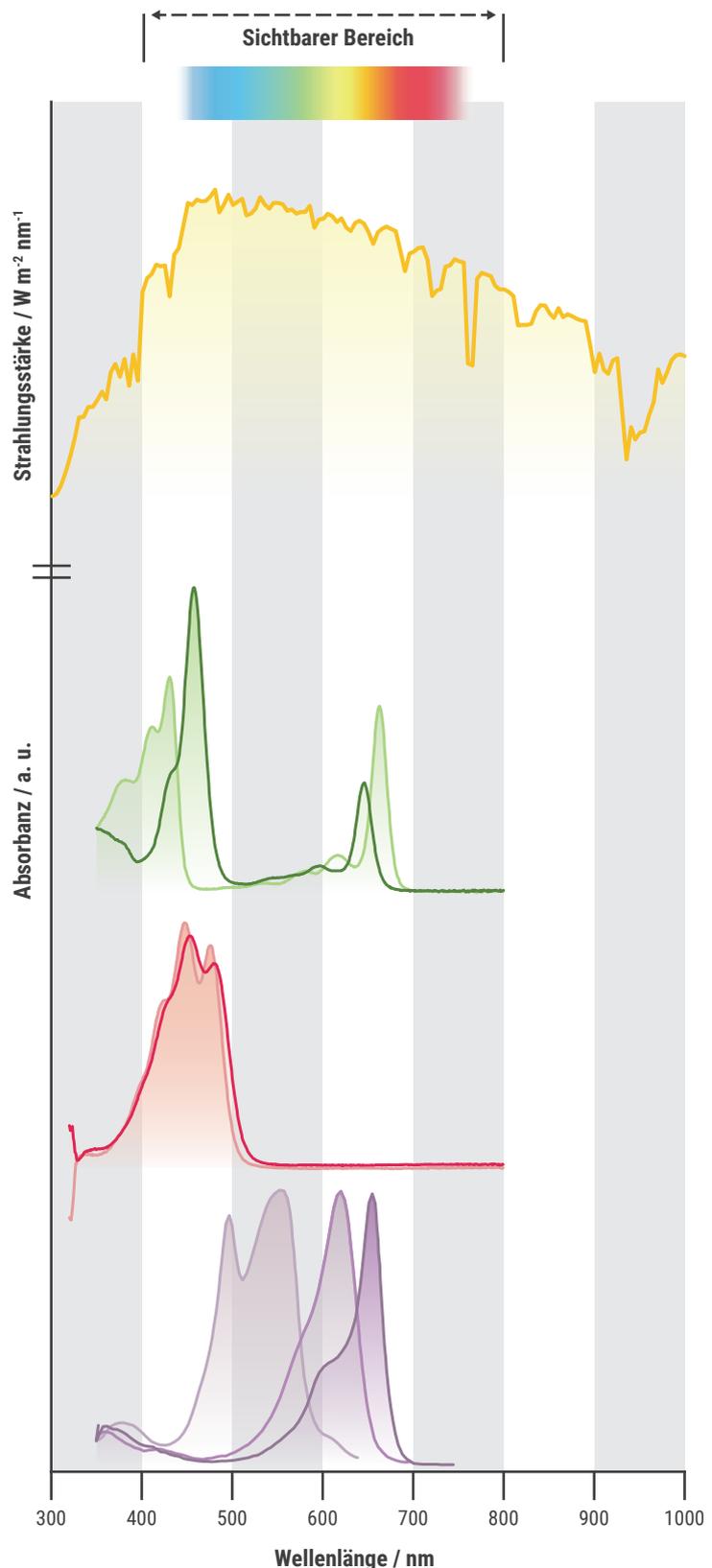


Abbildung 14: Emissionsspektrum der Sonne (gelb) und Absorptionsbanden der Pigmente; unterteilt in Chlorophylle (a und b, grün), β -Carotine (rot), und Phycobiline (purpur) (Standard AM0 und AM1.5 Spektren; (Clementson und Wojtasiewicz 2019; Croce und van Amerongen 2014; NREL 2015; Taniguchi und Lindsey 2021).

Chlorophyllen a und b existieren die Chlorophylle d und f, deren Absorptionsmaxima etwas rotverschoben sind. Zudem gibt es Bakteriochlorophylle, die im Bereich von 800 nm absorbieren und sich somit deutlich stärker in den roten Bereich erstrecken.

Eine weitere Option ist die Kombination der Photosysteme mit weiteren Membranproteinen. Ein Beispiel dafür ist der Einsatz der Proteorhodopsine, die lichtgesteuert Protonen pumpen. Das PSI von Cyanobakterien konnte so durch eine rotverschobene Variante der Protonenpumpe ersetzt werden (Blankenship *et al.* 2011; d'Espaux *et al.* 2015; Dexter und Fu 2009; Pérez *et al.* 2019).

Für die Verbesserung der Lichtabsorption gibt es viele Ansatzmöglichkeiten, die nicht immer additiv zusammenwirken (Croce und van Amerongen 2014). Mit Chlorophyll d und f kann mehr rotes Licht absorbiert und die Quantenausbeute der oxygenen Photosynthese um etwa 20 % erhöht werden (Croce und van Amerongen 2014). Dabei muss aber die Zahl der Chlorophylle pro PS eher reduziert werden, um eine Sättigung zu vermeiden. Für Grünalgen wird eine Verkürzung der Antennen empfohlen, um eine bessere Verteilung des Lichts innerhalb der Kulturen zu gewährleisten und die Eindringtiefe zu erhöhen. Dies muss aber erfolgen, ohne den Photoschutz und den Elektronentransport zu beeinflussen, was sich auf die Effizienz auswirken kann. Die große Herausforderung ist der Balanceakt zwischen maximaler Photonenabsorption und minimalem Schaden durch Licht. Daher ist hier weitere Forschung erforderlich (Croce und van Amerongen 2014).

Chlorophyll d kommt im Cyanobakterium *Acaryochloris marina* vor, wo es über 95 % des Farbstoffs ausmacht (Chen und Blankenship 2011). Es ist das einzige bekannte Chlorophyll, welches alle Funktionen von Chlorophyll a in einer oxygenen Photosynthese ersetzen kann (Chen und Blankenship 2011). Strukturell besteht der einzige Unterschied bei der Seitengruppe in einer Vinyl-Gruppe anstelle von einer Aldehyd-Gruppe (Chen und Blankenship 2011). Diese kleine Änderung durch die Erweiterung des π -Elektronen-Systems ist die Ursache der Rotverschiebung von etwa 30 nm. Weitere Modifikationen der Seitenkette könnten zu weiteren interessanten Derivaten führen. Das Pigment könnte evtl. auch für Algen geeignet sein. Durch das erweiterte Absorptionsspektrum wären etwa 19 % mehr Photonen verfügbar (Chen und Blankenship 2011).

3.3.2.2 Optimierte Dunkelreaktion

Die meisten Arbeiten zur Verbesserung der photosynthetischen Effizienz zielen auf den CBB-Zyklus, über den der Kohlenstoff des CO_2 mit Hilfe des aus den Lichtreaktionen gewonnenen NADPH und ATP in den Stoffwechsel gelangt. Einige der CBB-Zyklus-Enzyme (Fructose-1,6-Bisphosphatase, Seduheptulose-1,7-Bisphosphatase) sind limitierend für die gesamte Umsatzrate und ihre Überexpression in transgenem Tabak führte zu Steigerungen der Wachstumsparameter um den Faktor

1,2-1,5 (Miyagawa *et al.* 2001). Ebenso erhöhte die Herunterregulierung der mitochondrialen Enzyme Aconitase und Malatdehydrogenase aus dem Citrat-Zyklus die Photosyntheseraten (Carrari *et al.* 2003; Nunes-Nesi *et al.* 2005). Die Experimente bestätigten die wichtige Rolle der Mitochondrien bei der Photosynthese, indem sie Metabolite bereitstellen und an der Photorespiration und der Stomaregulierung beteiligt sind. Sie kommen deshalb ebenfalls als Ziel für Optimierungen der Photosynthese in Frage (Nunes-Nesi *et al.* 2008; Nunes-Nesi *et al.* 2011).

3.3.2.2.1 RuBisCO

Den wichtigsten Engpass der Dunkelreaktionen stellt der geringe katalytische Umsatz des CO_2 -assimilierenden Enzyms Ribulose 1,5-Bisphosphat Carboxylase/Oxygenase (RuBisCO) dar. Die Umsatzzahl eines durchschnittlichen RuBisCO liegt zwischen 1 und 10 s^{-1} . Dies liegt eine bis zwei Größenordnungen unterhalb der Umsatzfrequenzen anderer Enzyme im zentralen Kohlenstoffstoffwechsel, die im Durchschnitt bei 50-100 s^{-1} liegen (Bar-Even *et al.* 2011). Um eine ausreichende CO_2 -Fixierungsrate zu ermöglichen, kompensieren die photosynthetischen Zellen die geringe Aktivität von RuBisCO durch eine hohe Expression des Enzyms, das bis zu 50 % des löslichen Proteins ausmachen kann (Feller *et al.* 2008).

Hinzu kommt die verlustreiche Oxygenase-Aktivität, d. h. die Umsetzung von Sauerstoff anstelle von CO_2 durch das Enzym. Nur unter ausreichend hohen CO_2 -Partialdrücken ($>1\%$ CO_2) treten keine Oxygenase-bedingten Effizienzverluste der Photosynthese auf. Geringfügig verbesserte RuBisCOs sollten bereits messbare Auswirkungen haben. Es wurde berechnet, dass die Transplantation eines RuBisCO aus der Rotalge *Griffithsia monilis* in Kulturpflanzen die Kohlenstoffaufnahme um 25 % erhöhen könnte, weil das Verhältnis zwischen CO_2 -Selektivität und Aktivität im Vergleich zum pflanzlichen RuBisCO um das Zweifache erhöht ist (Zhu *et al.* 2004).

Bislang nahm man an, dass die CO_2 -Spezifität von RuBisCO nur auf Kosten der Reaktionsgeschwindigkeit verbessert werden kann (Savir *et al.* 2010). In den letzten Jahren wurden z. B. in *Poa palustris* und *Puccinellia maritima* auch natürliche RuBisCOs charakterisiert, die gleichzeitig sowohl eine bessere Spezifität als auch eine höhere Geschwindigkeit aufwiesen (Orr *et al.* 2016; Parry *et al.* 2013). Sie könnten in transgenen Nutzpflanzen das native RuBisCO ersetzen (Orr *et al.* 2016). Beim Screening von RuBisCOs aus wilden Weizengräsern wurden ebenfalls Enzymvarianten mit verbessertem CO_2 -Spezifitäts-/Aktivitäts-Verhältnis identifiziert, die theoretisch in landwirtschaftlich genutztem Weizen die Kohlenstoffaufnahme um 20 % erhöhen würden (Prins *et al.* 2016). Ein erster erfolgreicher Schritt war der Ersatz des nativen RuBisCO von *Nicotiana tabacum* durch schnellere Homologe aus dem Alphaproteobakterium *Rhodospirillum rubrum* (Whitney und Andrews 2001) und dem Cyanobakterium *Synechococcus elongatus* (Lin *et al.* 2014). Allerdings wuchsen die transgenen Pflanzen nur unter stark erhöhten CO_2 -Konzentrationen he-

ran und zeigten im Vergleich zu den Wildtypen starke Wachstumsdefizite. Durch Änderungen regulatorischer Gene erreichte man aber schließlich ein wildtypähnliches Wachstum, allerdings immer noch unter erhöhten CO₂-Partialdrücken (Occhialini *et al.* 2016). Durch Austausch der kleinen Untereinheit von RuBisCO konnten ebenfalls höhere katalytische Umsatzraten in Reis (Ishikawa *et al.* 2011; Ogawa *et al.* 2012) und *Arabidopsis thaliana* (Atkinson *et al.* 2017; Izumi *et al.* 2012) erzielt werden. Diese Ergebnisse bestätigen, dass es prinzipiell möglich ist, exogene RuBisCOs mit verbesserten katalytischen Eigenschaften in Pflanzen zu transferieren.

Da die enzymatischen Eigenschaften von RuBisCO temperaturabhängig sind – die geringe Spezifität für CO₂ nimmt mit steigender Temperatur weiter ab – liegt es nahe, das Enzym auch für künftige Klimabedingungen zu optimieren (Galmés *et al.* 2014). Die Überexpression von RuBisCO-Chaperons und der RuBisCO-Aktivase sollte zu einer verbesserten photosynthetischen Effizienz bei hohen Temperaturen beitragen (Carmo-Silva und Salvucci 2012; Yamori *et al.* 2012). Offensichtlich ist das in der natürlichen Evolution erreichte physiologische Optimum von RuBisCO nicht die Obergrenze. Insbesondere die zurzeit expandierenden Möglichkeiten des Protein-Designs, einschließlich der molekularen *in-vitro*-Evolution (Ho *et al.* 2019; Wurtzel *et al.* 2019) versprechen weitere Verbesserungen. Es muss jedoch auch gezeigt werden, dass „engineerte“ RuBisCOs den photosynthetischen Ertrag auch unter Feldbedingungen zu steigern vermögen.

3.3.2.2.2 Kohlenstoffanreichernde Mechanismen

Zur Kompensation der Effizienzverluste durch die Oxygenase-Aktivität von RuBisCO haben phototrophe Organismen unterschiedlichste Wege zur Anreicherung von CO₂ in der Umgebung des Enzyms (carbon capture mechanisms, CCM) entwickelt, um Umsatzraten hochzuhalten und die Sauerstoffkonzentration entsprechend zu vermindern. Hinzu kommt die Rückgewinnung von Kohlenstoff aus dem Oxygenaseprodukt 2-Phosphoglykolat (2GP) für den CBB-Zyklus. Diese Erfindungen der Natur bieten weitere Ansätze zur Verbesserung der Photosynthese von Nutzpflanzen wie Reis, Kartoffeln, Weizen und Gerste, denen natürliche CCM fehlen und die auf mehr als 80 % der landwirtschaftlichen Anbauflächen angebaut werden (Leff *et al.* 2004)

3.3.2.2.2.1 Photorespiration

Viele phototrophe Organismen kompensieren die Verluste durch die Oxygenaseaktivität von RuBisCO teilweise durch Photorespiration („Lichtatmung“). In dieser Stoffwechselroute (C₂-Zyklus) wird das bei der Oxygenierung gebildete 2GP unter Sauerstoffverbrauch und Freisetzung von CO₂ in 3-Phosphoglycerat (3PGA) umgewandelt, das dann wieder in den CBB-Zyklus gelangen kann. In dem Prozess arbeiten Chloroplasten, Mitochondrien und Peroxisomen zusammen, wobei das im Mito-

chondrium gebildete CO₂ meistens verloren geht. Eine natürliche Anpassung, um diesem CO₂-Verlust entgegenzuwirken, ist die u. a. bei Weizen und Reis beobachtete Anordnung von Chloroplasten an der Oberfläche der Mesophyllzellen, die das Entweichen des Gases blockieren. Die Photorespiration ist ein kostspieliger Prozess, der ATP und Reduktionsmittel kostet. Ohne Photorespiration würden pro fixiertem CO₂-Molekül 3 Moleküle ATP und 2 Moleküle NADPH benötigt. Bei einem natürlichen Verhältnis von Carboxylierung zu Oxygenierung von 4:1 erhöht sich demgegenüber der Verbrauch an ATP bereits um 80 % und der des NADPH um 75 %. Man schätzt, dass der Kohlenstoffgewinn im CBBZyklus ohne Photorespiration um etwa 30 % höher läge. Deshalb ist die Photorespiration ein interessanter Ansatzpunkt für Effizienzsteigerungen (Amthor *et al.* 2019).

Mit Hilfe gentechnischer Verfahren wurden bereits mehrere alternative Photorespirations-Bypasswege entwickelt, die im Vergleich zum natürlichen Prozess entweder hinsichtlich des ATP-Bedarfs, des reduzierenden Potenzials, der Kohlenstoffstöchiometrie oder der Anzahl der beteiligten zellulären Kompartimente vorteilhaft sind:

- › Beim chloroplastischen Glycerat-Bypass (Kebeish *et al.* 2007) werden zwei Moleküle 2PG unter Verlust eines CO₂ in ein Molekül Glycerat umgewandelt, das in den CBB-Zyklus zurückgeführt wird. Der gesamte Prozess umgeht die Freisetzung von NH₃, verbraucht weniger ATP und schont die Reduktionskraft. Da der gesamte Prozess in Chloroplasten abläuft, wird das CO₂ in der Nähe von RuBisCO freigesetzt, was dessen Nebenreaktion der Oxygenierung reduziert. Als der Glyceratweg aus *E. coli* in die Chloroplasten von *Arabidopsis thaliana* (Kebeish *et al.* 2007) oder *Camelina sativa* (Dalal *et al.* 2015) gentechnisch eingeführt wurde, zeigten die transgenen Pflanzen eine verbesserte Photosynthese, ein schnelleres Wachstum und eine höhere Biomasseerzeugung. Transgene Linien, die nur Glykolatdehydrogenase in den Chloroplasten exprimieren, zeigten jedoch ähnliche Ergebnisse (Dalal *et al.* 2015; Kebeish *et al.* 2007) und der Verbleib des Glyoxylats, das in den Chloroplasten dieser transgenen Pflanzen produziert wird, ist nicht ganz klar. Der für die Kartoffelpflanze adaptierte Ansatz führte zu einem 2,3-fachen Knollenertrag (Nölke *et al.* 2014).
- › Der peroxisomale Glycerat-Bypass (Carvalho *et al.* 2011) basiert auf der Umwandlung von Glykolat in Glycerat in Peroxisomen, vermeidet ebenfalls die NH₃-Freisetzung und die Verminderung der Reduktionskraft. Der ursprünglich aus *E. coli* stammende Stoffwechselweg konnte in *Nicotiana tabacum* nur teilweise umgesetzt werden. Dem transgenem Tabak fehlte die Expression eines der Schlüsselenzyme und die Pflanzen wuchsen unter Umgebungsluft nur sehr schlecht (Carvalho *et al.* 2011).
- › Beim chloroplastischen Glykolat-Oxidations-Bypass (Maier *et al.* 2012) wird G2P zu Glykolat umgesetzt, das anschließend in den Chloroplasten vollständig zu CO₂ oxidiert wird. Auch dieser Weg umgeht die Freisetzung von NH₃ und schont die

Reduktionskraft. Ein großer Nachteil ist, dass der gesamte Kohlenstoff verloren geht und nicht „nur“ ein Viertel, wie bei den anderen Wegen. Bei der experimentellen Umsetzung durch Umleitung der peroxisomalen Glykolatoxidase und Katalase in den Chloroplasten konnte gezeigt werden, dass transgene *A. thaliana* ein höheres Trockengewicht und höhere Photosyntheseraten aufweisen. Dieser Effekt war unter energiebegrenzenden Wachstumsbedingungen signifikant (Maier *et al.* 2012).

› Die Einführung eines synthetischen Acetyl-CoA-Malat-Pyruvat-Zyklus in die Chloroplasten von Tabakzellen, um Glyoxylat in zwei CO₂-Moleküle abzubauen, führte dazu, dass die transgenen Pflanzen auch unter kurzzeitigem Temperaturstress höhere Photosyntheseraten aufrechterhielten und 19 % mehr Biomasse als Wildtyp-Pflanzen produzierten. Dabei wurde kein Anstieg der maximalen Carboxylierungs- oder Elektronentransportrate beobachtet, was darauf hindeutet, dass die beobachtete Thermostabilität durch verbesserte Photorespiration zustande kommt (Cavanagh *et al.* 2022).

› Alternative Strategien, die auf der Einführung des β -Hydroxyaspartat-Zyklus (BHAC) aus marinen Proteobakterien in *Arabidopsis thaliana* oder des Glykolat-Katabolismus (ECGC) von *E. coli* in Reis beruhen, waren weniger erfolgreich (Nayak *et al.* 2022; Roell *et al.* 2021). Die transgenen Pflanzen zeigten ein geringeres Wachstum als der Wildtyp. Trotzdem haben sie einen potenziellen Nutzen für das Engineering der C₄-Photosynthese, da sie den C₄-Schlüsselmetaboliten Oxalacetat ohne die Notwendigkeit zur Etablierung der Phosphoenolpyruvat-abhängigen CO₂-Fixierung akkumulieren. Die Einführung des ECGC-Stoffwechselwegs in die Chloroplasten von Reis erforderte die konstitutive Expression von fünf Genen (Nayak *et al.* 2022). Bei den transgenen Pflanzen wurde höhere CO₂-Assimilationsraten und ein höheres Wachstum festgestellt, was zu Ertragssteigerungen von bis zu 46,7 % bzw. 67,0 % führte (Nayak *et al.* 2022).

› Eine weitere Studie beschreibt die Entwicklung und Einführung eines synthetischen Photorespirations-Bypasses in

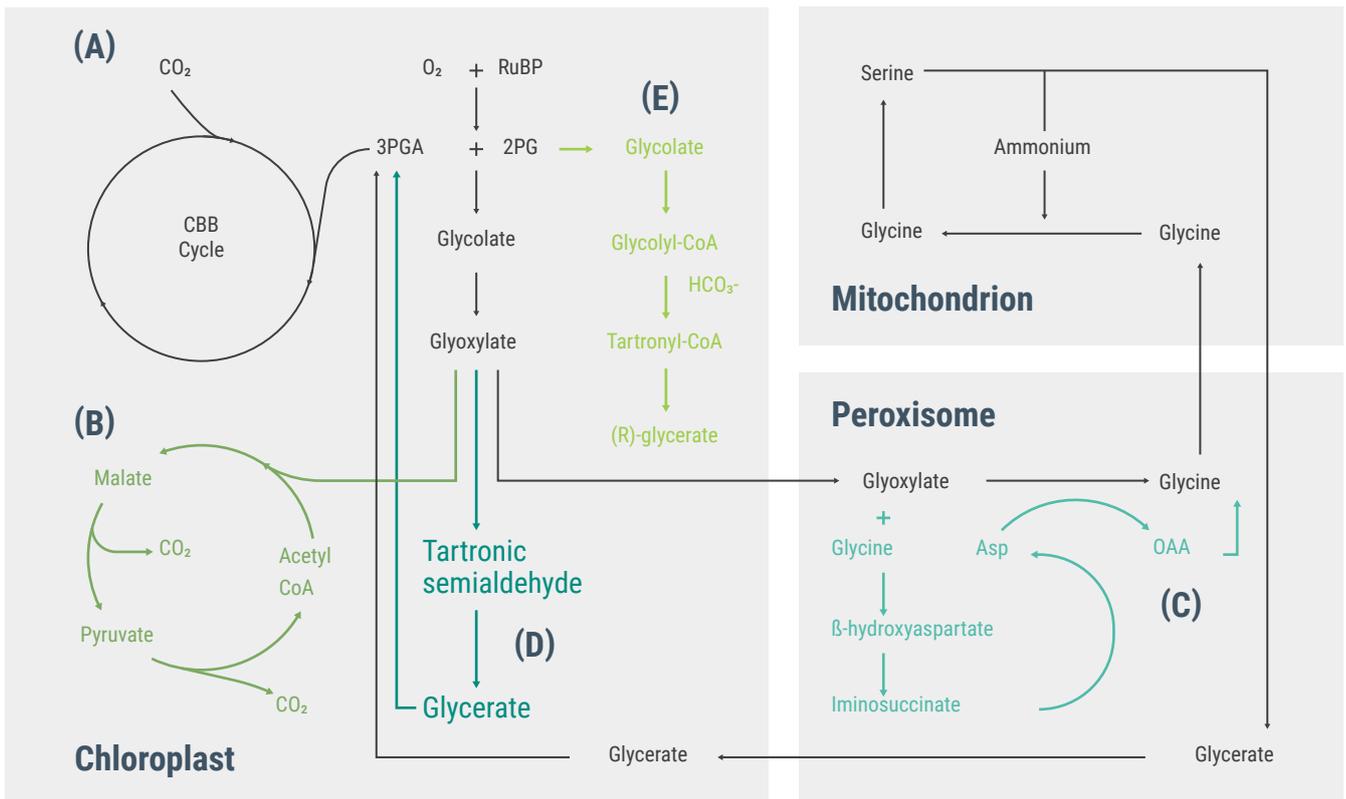


Abbildung 15: Alternative Bypass-Ansätze zur Photorespiration (aus Johnson 2022): (A) Native Photorespiration zum Recycling von 2PGP (B) Glycolat-Metabolismus in Chloroplasten (Cavanagh *et al.* 2022; South *et al.* 2019); (C) Der β -Hydroxyaspartat-Zyklus erzeugt Oxalacetat aus Glykolat und konserviert dabei mehr Kohlenstoff und Stickstoff als (A) (Roell *et al.* 2021); (D) Der *E. coli*-Glykolat-Katabolismus-Weg erzeugt 3-Phosphoglycerat für den Stoffwechsel des CBB-Zyklus, ohne dass katalytische Schritte in zusätzlichen Kompartimenten des Chloroplasten erforderlich sind (Nayak *et al.* 2022). (E) Der vollsynthetische Tartronic semialdehyd-Weg bietet einen direkteren Weg zur Glykolat-Assimilation als die native Photorespiration (Scheffen *et al.* 2021). Abkürzungen: 2PG, 2-Phosphoglykolat; 3PGA, 3-Phosphoglycerat; Asp, Aspartat; CBB, Calvin-Benson-Bassham; OAA, Oxalacetat; RuBP, Ribulose-1,5-Bisphosphat.

Synechococcus elongatus. Dies ist der erste synthetischer Photorespirations-Bypass, der es erlaubt, CO₂ zu binden, anstatt CO₂ freizusetzen. Der Stoffwechselweg besteht aus sechs Reaktionen, die auf dem autotrophen 3-Hydroxypropionat-Zyklus basieren, der ursprünglich in *Chloroflexus aurantiacus* identifiziert wurde (Shih *et al.* 2014).

› Durch Einsatz von Enzym-Engineering und gerichteter Evolution könnte bald auch die Photorespiration über den Tartronyl-CoA (TaCo)-Weg Wirklichkeit werden (Johnson 2022). Tartronsäure bzw. Hydroxyäpfelsäure ist die einfachste Hydroxydicarbonsäure. Theoretische Berechnungen legen nahe, dass die Verknüpfung von TaCo mit der Photorespiration die Kohlenstoffeffizienz des CBB-Zyklus von 75 auf 100 % erhöhen würde, wobei 21 % weniger ATP und 29 % weniger reduzierende Äquivalente als bei der nativen Photorespiration verbraucht würden (Scheffen *et al.* 2021). Tartronyl-CoA, gebildet durch die Carboxylierung von Glycolyl-CoA, und die Reaktionen des TaCo-Wegs kommen in der Natur nicht vor. Die Substratpräferenz der Propionyl-CoA-Carboxylase MePCC von *Methylobacterium extorquens* konnte bereits durch rationales Strukturdesign zu einer Glycolyl-CoA-Carboxylase (GCC) verändert werden, deren katalytische Effizienz für Glycolyl-CoA gegenüber dem Wildtyp um das 15-fache erhöht war.

Die skizzierten aktuellen Ergebnisse bestätigen bereits überzeugend, dass die Einführung orthogonaler Stoffwechselwege zur Vermeidung der Photorespirationsverluste ein reales Potenzial zur Verbesserung der Ernteerträge hat.

3.3.2.2.2 C4-Photosynthese

Eine natürliche Anpassung zur Effizienzsteigerung und zur Inhibition der Oxygenase-Aktivität von RuBisCO ist bei vielen zweikeimblättrigen Pflanzen die C₄-Photosynthese. Sie ist das Ergebnis der Zusammenarbeit zwischen zwei Zelltypen, den Mesophyll- und den Bündelscheidenzellen (Koteyeva *et al.* 2016). Hydrogencarbonat-Anionen (HCO₃⁻) werden durch die Phosphoenolpyruvat (PEP)-Carboxylase in Mesophyllzellen gebunden, wobei Oxalacetat entsteht. Oxalacetat ist chemisch labil und wird entweder in Malat oder Asparaginsäure umgewandelt, zu den Zellen der Bündelscheide transportiert, wo CO₂ durch Decarboxylierung freigesetzt und in der Photosynthese gebunden wird. Das System dient als CO₂-Pumpe zum RuBisCO, dessen Oxygenase-Aktivität durch die lokal hohe CO₂-Konzentration zugunsten der CO₂-Fixierung verringert wird (Caemmerer und Furbank 2003). Drei Subtypen der C₄-Photosynthese auf der Grundlage des transportierten Zwischenprodukts (Malat oder Asparaginsäure) und des Decarboxylierungsprozesses sind bekannt: das NADP-Äpfelsäure-Enzym (NADP-ME), das NAD-Äpfelsäure-Enzym (NAD-ME) und die PEP-Carboxykinase (PEPCK). Sowohl experimentelle Belege als auch die Modellierung des Energiebedarfs deuten darauf hin, dass die C₄-Typen nicht in Reinform existieren, sondern dass zwischen ihnen Flexibilität besteht

(Wang *et al.* 2014). Einige kritische Schritte der C₄-Photosynthese - z. B. die Substratverfügbarkeit der PEP-Carboxylase, die Kohlensäure-Anhydraseaktivität der Mesophyllzellen und der Transport zwischen den beiden Zelltypen - sind vielversprechende Ziele zur Verbesserung des bereits hocheffizienten Prozesses (Caemmerer und Furbank 2016).

Im Rahmen des internationalen C₄-Reis-Projekts (Caemmerer *et al.* 2012; Karki *et al.* 2013) wurden große Anstrengungen unternommen, um die C₃-Pflanze Reis mit der C₄-Photosynthese auszustatten. Erste Versuche zeigten, dass es nicht ausreicht, einfach die Enzymmaschinerie von C₄-Pflanzen zu importieren (Miyao *et al.* 2011). Mutantpopulationen von *Sorghum bicolor* und *Sorghum viridis* wurden auf Regulatorgene untersucht, die den Wechsel von C₃ zu C₄ steuern (Caemmerer *et al.* 2012). Dabei wurde deutlich, dass die Anzahl und Größe der Chloroplasten in der Reisbündelscheide erhöht werden muss, während der CBB-Zyklus und die Photorespiration im Mesophyll herunterreguliert werden müssen (Karki *et al.* 2013). Zu diesem Zweck wurden auch Reis-Linien mit erhöhter Blattnerve-Dichte gezüchtet (Feldman *et al.* 2014; Feldman *et al.* 2017). Funktionelle Promotoren und Enzyme wurden bereits für die Einführung der C₄-Biochemie evaluiert (Peterhansel 2011). Trotz dieses Prozesses konnte noch kein echter C₄-Reis erzeugt werden. Auch das Schlüsselenzym der C₄-Photosynthese, die PEP-Carboxylase, wurde in vielen transgenen Pflanzen entweder konstitutiv oder im Mesophyll überexprimiert. Obwohl die PEP-Carboxylase allein keinen vollständigen C₄-Zyklus durchführen kann, wurde interessanterweise von vielen überexprimierenden transgenen Pflanzen mit ungewöhnlich hoher Trockentoleranz und photosynthetischer Leistung berichtet (Agarie *et al.* 2002; Fukayama *et al.* 2003; Häusler *et al.* 2002; Jiao *et al.* 2002; Jiao *et al.* 2005; Ku *et al.* 1999). Ein erhöhter Zucker- und Aminosäuregehalt sowie ein höherer Gehalt an Zytoskelett-Synthasen, S-Adenosylmethionin-Synthetase und N-Metabolismus-Enzymen wurden beobachtet und als Erklärung angeführt (Li und Wang 2013; Qin *et al.* 2016). Zwar scheint die Einführung der C₄-Photosynthese in C₃-Pflanzen einer der wirksamsten Ansätze zur Steigerung der Pflanzenproduktivität zu sein, hat aber dennoch einige Schwachpunkte. Die geringere Kältetoleranz von C₄-Pflanzen und die langsamere Erholung der C₄-Photosynthese nach Trockenstress sind Eigenschaften (Driever und Kromdijk 2013), die Erträge verringern und die klimatischen Voraussetzungen für Ertragssteigerungen einschränken (Driever und Kromdijk 2013). Bei erhöhten CO₂-Konzentrationen von 700 ppm, wie für das Jahr 2100 prognostiziert, wäre die C₄-Photosynthese nicht effizienter als die C₃-Photosynthese, aber bei hohen Temperaturen vorteilhaft (Zhu *et al.* 2008).

Ein interessantes alternatives Studienobjekt sind Pflanzen mit CAM-Photosynthese (Kubis und BarEven 2019; Orr *et al.* 2017), wobei CAM für Crassulaceen-Säure-Stoffwechsel (crassulacean acid metabolism) steht. Im Gegensatz zum C₄-Weg sind bei CAM-Pflanzen die Aktivitäten von PEP-Carboxylase und RuBisCO zeitlich und nicht räumlich getrennt (Edwards 2019).

Da CAM-Arten CO_2 in der Nacht fixieren, während die Spaltöffnungen geschlossen sind (Rae *et al.* 2017), reduziert CAM die Wasserverdunstung und erhöht die Wassereffizienz um 20-80 % - eine Adaption für heiße und trockene Klimazonen (Borland *et al.* 2009; Borland *et al.* 2014; Kubis und Bar-Even 2019; Yang *et al.* 2015). Die Existenz von C_3 -CAM-Zwischenpflanzen stellt ein potenzielles Ziel für die synthetische Biologie dar, um diesen Weg zur Wassereffizienz in C_3 -Pflanzen für wärmere und trockenere Bedingungen einzuführen (Borland *et al.* 2009; Borland *et al.* 2011).

3.3.2.2.3 Carboxysomen

Eine weitere Strategie zur Steigerung der C_3 -Photosynthese ist die Einführung von biophysikalischen CCM aus Cyanobakterien und Grünalgen in pflanzliche Chloroplasten. Ein Ansatz zielt auf die Einführung von Carboxysomen. Carboxysomen sind Proteinkomplexe, die aus RuBisCO, Kohlensäureanhydrase (CA), einem Keimbildungsprotein und häufig auch RuBisCO-Aktivase (Rca) bestehen. Bicarbonat-Transporter (HCO_3^-) erleichtern zudem die Anreicherung von CO_2 in der Zelle, was zu einer verbesserten Kohlenstofffixierung führt, wie die Überexpression des Bicarbonat-Transporters *ictB* aus Cyanobakterien in Arabidopsis und Tabak und die Präsenz der Transporter *ccaA*, *ictB* und *FBP/SBPase* aus Cyanobakterien in transgenen Reispflanzen bestätigten (Batista-Silva *et al.* 2020). Durch die Bildung von Carboxysomen um das RuBisCO in den Chloroplasten von C_3 -Pflanzen soll sich die lokale CO_2 -Konzentration erhöhen und die Oxygenase-Aktivität des Enzyms verringern (Price *et al.* 2013). Auf diesem Weg könnten die Erträge von C_3 -Pflanzen nach Modellierungen um bis zu 60 % gesteigert werden. Trotz der kürzlich erfolgten Rekonstitution eines minimalen Carboxysoms in blühenden Pflanzen (Long *et al.* 2018) ist ein funktionelles pflanzliches CCM noch nicht realisiert worden, was darauf hindeutet, dass zusätzliche molekulare Komponenten erforderlich sind. Es ist möglich, dass RuBisCO in diesem Zusammenhang Chaperone für die Faltung und Aktivierung benötigt (Long *et al.* 2018). Eine neue Entdeckung ist, dass die RuBisCO-Aktivase-Komponenten *CbbQ* und *CbbO* die Gesamtkohlenstofffixierung erhöhen können, wenn sie in die α -Carboxysomen von *Halothiobacillus neapolitanus* eingebaut werden (Chen *et al.* 2022), obwohl die Abhängigkeit der im Carboxysom lokalisierten RuBisCO von der Aktivaseaktivität zwischen den Organismen variieren dürfte (Tsai *et al.* 2022). Neben der Optimierung der RuBisCO-Aktivität erfordert die Funktionalisierung eines gentechnisch veränderten Chloroplasten-CCM auch die Eliminierung von nativer stromaler Kohlensäureanhydrase (CA), um die Akkumulation von HCO_3^- in Carboxysomen zu ermöglichen (Price *et al.* 2011). Die Durchführbarkeit dieser Maßnahme durch Ausschalten der wichtigsten stromalen Isoformen β -CA1 und β -CA5 in Tabak wurde kürzlich gezeigt. Die mutierten Pflanzen wiesen keine photosynthetischen Defekte auf, zeigten stattdessen aber Entwicklungsstörungen und ein frühes Ende der Blüte (Hines *et al.* 2021). Die Autoren stellten die Hypothese auf, dass dies auf eine gestörte Bicarbonat-Biosynthese zu-

rückzuführen ist, deren Auswirkungen durch die Expression von Bicarbonat-Transportern in gentechnisch veränderten CCMs abgeschwächt werden könnten (Hines *et al.* 2021). Die Erzeugung eines voll funktionsfähigen C_3 -CCM bleibt daher eine realistische Perspektive.

3.3.2.2.4 Metabolische Senken

Pflanzen ohne CCM, die große Mengen von Zuckeralkoholen (Mannitol, Sorbitol) produzieren, zeigen die höchsten photosynthetischen Aktivitäten. Das wird wie folgt erklärt (Loescher *et al.* 1992): Ebenso wie die Oxygenase-Aktivität von RuBisCO beeinträchtigt auch ein NADPH-Überschuss in den Chloroplasten die Photosynthese, denn unter Mangel von NADP^+ entstehen bei der Photoreduktion des molekularen Sauerstoffs im Photosystem I (PSI) Superoxidradikale (Asada 2006). In den meisten Pflanzen trägt die Photorespiration zur Lösung beider Probleme bei, allerdings auf Kosten von Kohlenstoffaufnahme und Reduktionskraft (Loescher 1987). Die Synthese von Zuckeralkoholen ist daher ein zusätzlicher Mechanismus, um die im NADPH akkumulierte reduzierende Energie aufzunehmen und eine Photoinhibition der CO_2 -Fixierung zu verhindern (Loescher *et al.* 1992). Die Zuckeralkohole stellen zudem eine zusätzliche zytosolische Senke für photosynthetisch gebundenes CO_2 dar, wodurch insgesamt die CO_2 -Fixierung steigt (Pharr *et al.* 1995). Es gibt derzeit kaum Ansätze, diese Mechanismen für die Pflanzenzüchtung zu nutzen (Éva *et al.* 2019).

3.3.2.2.3 Biotransformationen

Neben der Erhöhung der Biomasse zielen aktuelle Arbeiten auf Modifikationen des Photosyntheseapparats, um die Stoffwechselenergie in die Produktion von gewünschten Verbindungen zu lenken (Mellor *et al.* 2019; Russo *et al.* 2019) und Stoffwechselreaktionen anzutreiben, die Elektronen für katalytische Schritte benötigen (Leister 2019a; Russo *et al.* 2019). Ansatzpunkte sind P450-Enzyme, die aufgrund ihrer Beteiligung an vielen physiologischen Funktionen und der Irreversibilität der von ihnen katalysierten Reaktionen sowie ihrer Schlüsselrolle bei der Synthese von Sekundärmetaboliten äußerst attraktive Ziele für biotechnologische Anwendungen darstellen (Leister 2019b; Rasool und Mohamed 2016; Russo *et al.* 2019). Da die Expressionsniveaus in Pflanzen niedrig sind und ihre Aktivität durch die Verfügbarkeit von NADPH und Substraten im Endoplasmatischen Retikulum begrenzt ist, versuchte man mit Ansätzen der synthetischen Biologie, P450-Pathways in den Pflanzenchloroplasten einzuführen und die Elektronen vom PSI zu den P450 umzuleiten (Russo *et al.* 2019; Urlacher und Girhard 2019). So ermöglichte beispielsweise die direkte Kopplung von P450 aus *Sorghum bicolor* (CYP79A1) an das PSI von Gerste (*Hordeum vulgare*) die Umwandlung von Tyrosin in Hydroxyphenylacetaldoxim zur Biosynthese des Glucosids Dhurrin (Jensen *et al.* 2011). Durch die Expression eines Fusionsproteins von CYP79A1 und Fer-

redoxin in der Thylakoidmembran in *Nicotiana benthamiana* gelang die Kopplung der photosynthetischen Reduktionskraft an die Häm-Eisen-Reduktion (Mellor *et al.* 2016; Urlacher und Girhard 2019). Diese Strategie wurde erweitert, indem zwei P450 (CYP79A1 und CYP71A1) und eine UDP-Glucosyltransferase aus dem Dhurrin-Biosyntheseweg von *S. bicolor* erfolgreich in die Thylakoidmembranen von transient transformierten Blättern von *N. benthamiana* (Nielsen *et al.* 2013) oder in das Cyanobakterium *Synechocystis* PCC 6803 (Wlodarczyk *et al.* 2016) eingebaut wurden. Die Beispiele zeigen, dass es möglich ist, P450-abhängige Stoffwechselwege zu übertragen, um den photosynthetischen Elektronenfluss für die Biosynthese von Primär- und Sekundärmetaboliten in Chloroplasten von Pflanzen oder in heterologe Wirte wie Cyanobakterien umzuleiten. Über die P450-Katalyse hinaus wurden Lichtreaktionen auch für andere enzymatische Umwandlungen (Ito *et al.* 2018; Sorigué *et al.* 2017; Yunus *et al.* 2018), beispielsweise beim Abbau von Polysacchariden (Cannella *et al.* 2016), bei der Umwandlung von langkettigen Fettsäuren in Alkane und Alkene in Mikroalgen und bei der Umwandlung von CO₂ in Kohlenwasserstoffe in photosynthetischen Mikroorganismen (Sorigué *et al.* 2017) genutzt. Die lichtgetriebene Katalyse konnte auch in nicht-photosynthetischen Membranen etabliert werden (Russo *et al.* 2019), wie kürzlich mit der Methanhydroxylierung durch Methanmonooxygenasen (pMMOs) von *Methylophilus trichosporium* OB3b und einem rekonstituierten PSII gezeigt wurde (Ito *et al.* 2018). Die Fähigkeit des PSII, Elektronen aus Wasser zu extrahieren und das hohe elektrochemische Potenzial an Membranen machen es für Synthesen energiereicher Verbindungen interessant (Semin *et al.* 2019).

Einige grundlegende Herausforderungen bleiben bestehen. Neben der Modifizierung des Lichteinfangs und der Erhöhung der Umwandlungseffizienz von Lichtenergie in Biomasse oder wertvolle Verbindungen zählt dazu auch die Entwicklung von Photosystemen, die unempfindlich gegenüber Photodestruktion sind und weniger schädliche reaktive Sauerstoffspezies (ROS) produzieren (Leister 2012; Schmermund *et al.* 2019).

3.3.2.2.4 Biosynthetische CO₂-Fixierung

Die Ansätze der synthetischen Biologie zeigen ihr Potenzial bereits beim erfolgreichen Aufbau von neuen photorespiratorischen Bypass-Routen (Eisenhut *et al.* 2019; Xin *et al.* 2015). Ihre Effizienz hängt jedoch von der Regulation des komplexen Stoffwechsels zwischen der Photorespiration und verwandten Stoffwechselwegen ab.

Mit den großen Fortschritten der synthetischen Biologie ist es in jüngster Zeit auch möglich geworden, künstliche Stoffwechselwege für die CO₂-Fixierung *in vitro* zu konstruieren und zu optimieren, die den CBB-Zyklus ersetzen könnten (Kubis und Bar-Even 2019; Schwander *et al.* 2016; Weber und Bar-Even 2019). Inspiriert wurde diese Forschung durch die Erkenntnis, dass die Natur im Laufe der Evolution fünf zum CBB-Zyklus alternative CO₂-Fixierungswege erfunden hat, die in verschie-

denen Bakterien und Archaeen funktionieren (Erb *et al.* 2007; Huber *et al.* 2008; Ragsdale und Pierce 2008; Zarzycki *et al.* 2009) und gegenüber dem CBB-Zyklus Vorteile in Bezug auf Energiebedarf und Effizienz aufweisen (Berg 2011). Die Rekonstitution kompletter mikrobieller CO₂-Fixierungswege in Modellorganismen war jedoch bisher nicht erfolgreich, wahrscheinlich aufgrund des komplexen Zusammenspiels und der Interferenz mit dem nativen Kohlenstoff- und Energiestoffwechsel der Wirtszellen. Ob dieser Ansatz realisiert werden kann, bleibt Gegenstand weiterer Forschungsanstrengungen (Leister 2019a; Mattozzi *et al.* 2013; Nowicka *et al.* 2018).

Vielversprechender sind aktuelle Ansätze nach dem Prinzip der metabolischen Retrosynthese (Schwander *et al.* 2022). Dabei entwickelt man durch die Kombination bekannter Enzymreaktionen völlig neuartige hocheffiziente CO₂-Fixierungswege (Bar-Even *et al.* 2010; Erb 2011). Diese Bemühungen werden durch die Entdeckung und das Rational Engineering hocheffizienter Carboxylasen (Erb *et al.* 2007; Erb *et al.* 2009; Peter *et al.* 2015) sowie durch die Fortschritte im computergestützten Enzymdesign (Bunzel *et al.* 2021; Mariz *et al.* 2021) vorangetrieben. Enzymatische Netzwerke wurden so bereits *in vitro* rekonstruiert (Schwander *et al.* 2016). Ein Beispiel ist der CETCH-Weg (Crotonyl-CoA/Ethylmalonyl-CoA/Hydroxybutyryl-CoA-Weg), der auf der reduktiven Carboxylierung von Enoyl-CoA-Estern beruht, und CO₂ in das C₂-Zwischenprodukt Glyoxylat umwandelt (Schwander *et al.* 2016). Die funktionelle Einführung eines vollständig nicht-natürlichen CBB-Zyklus wurde zum ersten Mal durch die Kombination von heterologer Expression und Laborevolution erreicht (Antonovsky *et al.* 2016; Claessens *et al.* 2016).

3.3.2.2.5 Technische Perspektiven der Photosynthese

Zur Verbesserung der Photosynthese-Effizienz werden zahlreiche Optionen erforscht (Kubis und Bar-Even 2019; Nowicka *et al.* 2018; Nowicka 2019; Orr *et al.* 2017)) und es wurden bereits vielversprechende Ergebnisse erzielt (Batista-Silva *et al.* 2020). Bei erfolgreicher Übertragung auf Nutzpflanzen sollten diese Ergebnisse die Landwirtschaft in die Lage versetzen, mit dem Bedarf an Nahrungsmitteln durch die wachsende Weltbevölkerung Schritt zu halten (Éva *et al.* 2019; Shih 2018). Man darf erwarten, dass die synthetische Biologie zu Sprüngen bei Biomasse- und Ernteerträgen führen wird (Goold *et al.* 2018; Lorenzo *et al.* 2018; Roell und Zurbriggen 2020). Sehr ermutigend ist z. B., dass die Integration synthetischer Photorespirationswege in Tabak die Biomasseproduktion auf dem Feld um 40 % steigerte (South *et al.* 2019). Es wird weiter daran gearbeitet, die Photorespiration zu verbessern, neuartige Carboxylasen und synthetische CO₂-Fixierungswege zu entwickeln, die in der Natur nicht vorkommen, und Pflanzen mit CO₂-konzentrierenden Mechanismen auszustatten, um die maximale Effizienz von RuBisCO zu nutzen. Hinzu kommt die Verringerung von Kohlenstoffverlusten durch Steigerung der Energieeffizienz von Stoffwechsel- und Transportprozessen (Amthor *et al.* 2019).

Die synthetische Biologie bietet zudem zahlreiche neue Möglichkeiten, den pflanzlichen Sekundärstoffwechsel umzugestalten, um die Resistenz gegen Krankheitserreger und Schädlinge zu verbessern und hochwertige Chemikalien mit Hilfe effizienter phototropher Plattformorganismen zu produzieren. Die großen Freiheitsgrade der oben skizzierten künstlichen Synthesewege ermöglichen die maßgeschneiderte Umwandlung von CO₂ in praktisch jedes gewünschte Produkt (Erb und Zarzycki 2016) und ihr synthetischer Charakter sollte vorteilhaft für die Etablierung in Wirtszellen sein, da sie den natürlichen Stoffwechsel nur begrenzt beeinträchtigen (Erb und Zarzycki 2016). An dieser Stelle sei bemerkt, dass die synthetische Biologie auch Potenzial hat für die Entwicklung von biotechnologischen Alternativen zum Haber-Bosch-Verfahren über die Stickstofffixierung in pflanzenassoziierten Wurzelmikrobiomen, die Ausweitung der symbiotischen Stickstofffixierung auf Nicht-Leguminosen oder den Einbau der Stickstofffixierung direkt in Pflanzenzellen (Goold *et al.* 2018). Die stoffliche Nutzung von CO₂ ist durch die Produktivität der Photosynthese limitiert. Auch wenn die vielfältigen, oben skizzierten Forschungsansätze bereits deutliche signifikante Steigerungen zeigen und weitere Verbesserungen versprechen, wird bei der Speicherung der Energie des Sonnenlichts in chemischen Energieträgern (Biofuels) wahrscheinlich ein deutlicher quantitativer Abstand zu photovoltaischen Systemen bleiben. Die aktuellen Produktivitäten gentechnisch veränderter Cyanobakterien bei der Herstellung von Biokraft-

stoffen (Terpene wie Isopren, Limonen und Squalen, Alkane und Butanol) sind noch recht bescheiden (Yadav *et al.* 2021), u. a. weil genetische Instabilität und verlangsamte Wachstumsraten Probleme bereiten.

Die Kombination von anorganischen Komponenten mit „engineerten“ Dunkelreaktionen zu biohybriden Systemen (s. u.) verspricht Verbesserungen, wobei jedoch der Vorteil der Skalierbarkeit reproduktiver biologischer Systeme eingeschränkt wird. Betrachtet man das durch Metabolic Engineering phototropher Organismen potenziell zugängliche Produktspektrum jenseits von Energieträgern, fällt auf, dass sie einen interessanten biotechnologischen Zugang zu hochwertigen Chemikalien darstellen, der weder fossile Rohstoffe noch Biomasse bzw. Zucker erfordert.

3.3.2.3 Hybride Systeme

Die Effizienz zur Speicherung der Energie des Sonnenlichts in Biomasse ist mit maximal 1-2 % recht niedrig. Die Fermentation von Zuckerrohr erreicht Effizienzen von ca. 0,2 % und die Ölproduktion aus Mikroalgen 1,5 %. Künstliche Systeme wie photoelektrische Zellen oder photovoltaik-Anlagen haben eine Effizienz für Elektrizität von 16-21 % und von 12-18 % für Produkte wie H₂ (Zhang und Tremblay 2017).

Chemikalien aus Cyanobakterien

Titer mg/L

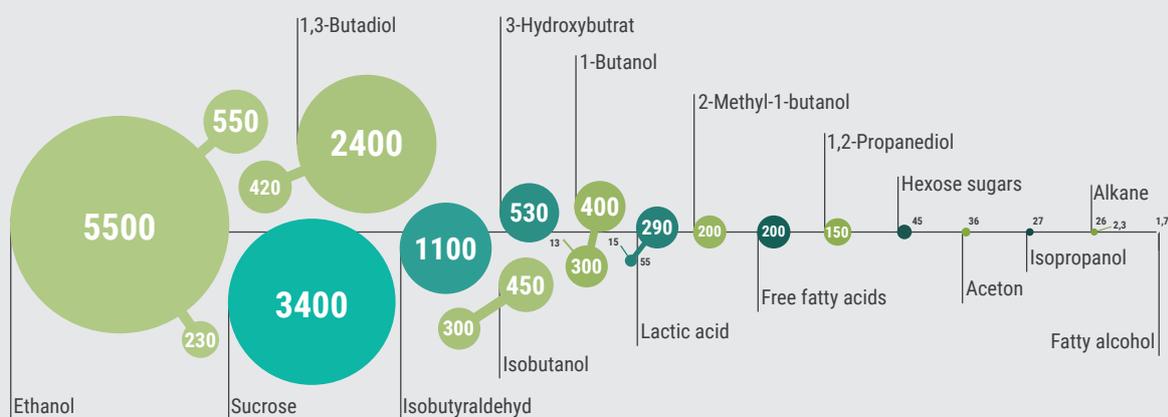


Abbildung 16: Der Titer von chemischen Produkten aus Cyanobakterien deckt bereits zahlreiche Stoffe ab. Jedoch liegt der Titer meist viel niedriger als die Produktionsmengen von etablierten Fermentationsprozessen (Oliver und Atsumi 2014).

Der Vorteil biologischer Systeme ist ihre Fähigkeit, große Moleküle herstellen zu können (Zhang und Tremblay 2017). Hybride Systeme nutzen die Vorteile der Photovoltaik, um Metabolismen mit hoher Effizienz mit der Energieumwandlung zu kombinieren (Zhang und Tremblay 2017). Ein bewährtes Prinzip ist, dass anorganische Materialien die Sonnenenergie in chemische Energie umwandeln und Biokatalysatoren CO₂ reduzieren (Zhang und Tremblay 2017). Durch die Vielfalt an Möglichkeiten sind zahlreiche Variationen aus Photovoltaik, Photoelektroden, photokatalytischen Nanopartikeln, Biokatalysatoren, autotrophen Bakterien/Archaeen und Enzymen denkbar (Zhang und Tremblay 2017).

Integrierte synthetische Konstrukte, welche Teile der biologischen Photosynthese wie z. B. das Photosystem II nachahmen, werden als Künstliches Blatt bezeichnet. Von einem bionischen Blatt spricht man bei hybriden Lösungen zur Erhöhung der Effizienz der Energieaufnahme und der Wasserspaltung in Kombination mit biologischen Produktionssystemen in einer bioelektrischen Zelle. Mittels Metabolic Engineering angepasste Bakterien wie *Ralstonia eutropha* können damit Stoffe wie Isopropanol (C₃), Isobutanol (C₄) und Isopentanol (C₅) aus CO₂ herstellen. Diese bislang noch nicht zufriedenstellend realisierten Konzepte würden den Wirkungsgrad der natürlichen Photosynthese übertreffen (Dogutan und Nocera 2019).

Ein integrierter bio-anorganischer Ansatz ist die Reaktionskaskade von Wasserstoffherstellung und anschließender Verbrauch des Wasserstoffs durch CO₂-fixierende Organismen in einem hydrogen evolution reaction (HER) Reaktor (Nichols *et al.* 2015). Der anorganische Teil dient zur Wasserspaltung bzw. Wasserstoffherstellung und der biologische Teil zur CO₂-Bindung/-Reduzierung (Nichols *et al.* 2015). Dies führt zu einer Kombination aus einem organo-metallischen und mikrobiellen Ansatz. Die Produkte aus dem Metabolismus der Organismen können anschließend durch organo-metallischer Katalyse weiter umgesetzt werden (Nichols *et al.* 2015).

3.3.2.3.1 Nicht-integrierte Systeme: PV-gekoppelte Bioelektrosynthesen

Auch über mikrobielle Elektrosynthesen (MES) ist eine Kopplung von biologischer CO₂-Fixierung mit Photovoltaik möglich. Enzyme oder autotrophe Mikroorganismen reduzieren und verstoffwechseln dann CO₂ in einem elektrochemischen Reaktor mit elektrischer Energie aus der PV (Zhang und Tremblay 2017).

Formal gleicht der Prozess der Photosynthese. Allerdings handelt es sich um räumlich getrennte Teilsysteme, die über elektrische Leitungen bzw. Gasleitungen verbunden sind und keineswegs als integrierte „Blätter“ oder „Zellen“ zu verstehen sind. Ihr Vorteil liegt in der hohen Effizienz der Umwandlung von Licht in elektrische Energie, u. a. dank dem breiteren Wellenlängenbereich, der nutzbar gemacht werden kann. Moder-

ne Silicium-PV-Zellen können bis zu 21 % solarer Energie in Elektrizität umwandeln (Zhang und Tremblay 2017). Am effizientesten sind (GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs)-Zellen mit bis zu 46 % Umwandlungseffizienz, aber nur im Labormaßstab. Typischerweise besteht der Reaktor aus Anode und Kathode, die über Ionenaustauschmembran getrennt werden (Zhang und Tremblay 2017). In der Kathodenkammer findet die biokatalytische Reduktion von CO₂ statt, die durch den Zustrom von Elektronen von der Kathode und Protonen von der Membran getrieben wird (Zhang und Tremblay 2017). Folgende Produkte können darüber hergestellt werden: Methan, Ameisensäure, Acetat, Butyrat, 2-Oxobutyrat, Propionat, Ethanol, 1-Butanol, Isobutanol, 3-methyl-1-butanol und Wachsester (Zhang und Tremblay 2017). Jedoch müssen Verluste durch Überpotenziale reduziert werden, was durch Weiterentwicklung der Elektroden gelingen kann (Zhang und Tremblay 2017). Zudem sind elektroenzymatische Kaskadenreaktionen durchführbar. Dazu zählen gekoppelte Reaktionen zwischen den Elektroden (mit Wertschöpfung) oder die Reduktion von CO₂ zu Methanol über Enzyme (Addo *et al.* 2011; Holtmann und Harnisch 2019). Die enzymatische Elektrosynthese ist aber noch schlecht erforscht, da der Mechanismus der Elektronenübergänge noch nicht ganz verstanden sind.

Kombinationen aus PV und Elektrolyseur werden auch zur grünen Wasserstoffherzeugung für Umsetzungen in Gasfermentern eingesetzt (Zhang und Tremblay 2017). Proton-Exchange-Membrane-Elektrolyseure (PEM) haben eine Effizienz von 65-70 % und Mikroben könnten 80-90 % des H₂ umsetzen (Zhang und Tremblay 2017). Zusammen mit PV ($0,2 \cdot 0,7 \cdot 0,85 = 0,12$) könnte eine Gesamteffizienz von 12 % erreicht werden (Zhang und Tremblay 2017). Durch Ko-Elektrolyse kann auch CO₂ zu CO umgewandelt werden und in den Fermenter eingespeist werden.

In Bioelektrosynthesen kombinieren sich die Vorteile von biologischen Synthesen und Elektrochemie zur energieeffizienten Herstellung von komplexen Molekülen. Der Forschungsbedarf der Bioelektrosynthese ist noch hoch (Holtmann und Harnisch 2019). Ein Problem ist die Regeneration der Kofaktoren für die Enzymreaktionen.

Mit der mikrobiellen Elektrosynthese (MES) gelang bereits die Synthese von Methan und Acetat aus CO₂ (Holtmann und Harnisch 2019; Nevin *et al.* 2010; Villano *et al.* 2010). Die Funktionsweise ist noch unzureichend aufgeklärt. Zum einen wird vermutet, dass Cytochrom-ähnliche Proteine am Elektronentransfer beteiligt sind. Zum anderen könnte Wasserstoff zum Elektronentransport beitragen (Deutzmann *et al.* 2015; Holtmann und Harnisch 2019). Obwohl die Mechanismen noch nicht vollends geklärt wurden, können bereits Effizienzen von bis zu 90 % erreicht werden (Holtmann und Harnisch 2019).

Elektrochemie und Biosynthese können auch kombiniert werden, um den Ausgangsstoff für die Biosynthese elektrochemisch herzustellen (Holtmann und Harnisch 2019). Ein industrielles Beispiel ist das sogenannte Reticus-Projekt, in dem

CO₂ elektrochemisch zu Synthesegas (CO/H₂-Gemisch) umgewandelt wird, welches wiederum durch Mikroorganismen zu C₄- oder C₆-Alkoholen verarbeitet wird (Haas *et al.* 2018). Das Verfahren zeichnet sich durch hohe Effizienz und Skalierbarkeit aus. Diese Alkohole dienen als chemische Grundstoffe, die in der Industrie weiterverarbeitet werden können, z. B. zu Kosmetikartikeln. Die Elektrofermentation ist eine weitere Anwendungsmöglichkeit (Holtmann und Harnisch 2019). Dabei wird elektrische Energie direkt vom mikrobiellen Stoffwechsel genutzt (Holtmann und Harnisch 2019) wie es bereits bei der Synthese von Butanol aus Clostridien demonstriert wurde (Engel *et al.* 2019).

Neue Kombinationsmöglichkeiten für hybride biologisch-anorganische Systeme ergeben sich durch die Nutzung mikrobieller Rhodopsine. Die über ein Membranprotein gebundene lichtgetriebene Protonenpumpe baut Protonengradienten für die ATP-Synthese auf. In einer aktuellen Arbeit wurde Geobacter-Rhodopsin (GR) gentechnisch in die Membran von *Ralstonia eutropha* (*Cupriavidus necator*) H16 eingebaut. Über PV gelangt solare Energie in den Reaktor und Riboflavin dient als Überträger der Elektronen zwischen Kathode und Zellen, während lichtabsorbierendes GR die ATP-Synthese antreibt. In diesem neuen hybriden System konnte der gentechnisch veränderte Stamm mit CO₂ als einziger Kohlenstoffquelle wachsen und die Umwandlung von CO₂ in Biomasse erreichte eine maximale Elektronentransfereffizienz von 20 %. Darüber hinaus konnte auch eine Wachstumssteigerung von 20 % gegenüber dem GR-freien Stamm beobachtet werden. (Davison *et al.* 2022).

In den sogenannten photoelektrochemischen Zellen werden Photoelektroden (anorganische Halbleiter) mit Proteinen bzw. Biokatalysatoren kombiniert. Ein Beispiel ist eine Anwendung bei Cyanobakterien, in denen über eine Indium-Zinnoxid-Elektrode (ITO) oder einer Kombination aus TiO₂ als Photokatalysator und NiFe-Hydrogenase die Wasseroxidation im PSII ermöglicht wird (Braun *et al.* 2015). Eine wichtige Rolle spielt die Effizienz des Ladungstransfers zwischen Protein und Elektrode, da Ladungen durch eine Lipiddoppelschicht transportiert werden müssen. Bei Cyanobakterien ist wegen der involvierten Nitrogenase auch der Aspekt der N₂-Fixierung interessant (Erweiterung der Produktpalette).

3.3.2.4 Zusammenfassende Gegenüberstellung der biotechnologischen und hybriden Systeme

3.3.2.4.1 Effizienzen von Photovoltaik und Photosynthese

Ein wesentliches Problem beim Vergleich von Effizienzen sind die unterschiedlichen Annahmen und Voraussetzungen, die für die jeweiligen Systeme getroffen werden. Zudem fehlen konsistente Definitionen für eine kohärente Beschreibung

unterschiedlicher Systeme. Des Weiteren gilt es zu beachten, dass eine hohe Effizienz alleine nicht zwingend die besten Voraussetzungen für eine Umsetzung bedeutet. Eine Vielzahl von Faktoren wie u. a. Wassernutzung, Transport, Speicherung müssen berücksichtigt werden. Für den Vergleich der Effizienzen von Photosynthese und Photovoltaik, gekoppelt mit elektrochemischen Schritten, bietet sich die Hydrolyse zu Wasserstoff an.

Die Effizienz von Si-PV liegt etwa bei 20 % und die Effizienz von Elektrolyseuren bei etwa 80 %, was insgesamt zu einer Effizienz von etwa 14-16 % führt (Leichte weitere Verluste durch Neigungswinkel usw.). Weitere Mismatch-Verluste senken die Effizienz für die Wasserspaltung auf 10 %.

Unter idealen Voraussetzungen kann Photosynthese bis zu 100 % Quanteneffizienz (absorbierte Photonen, die in einem Photoprodukt resultieren) erlangen, jedoch beträgt die Effizienz für die Umwandlung in die chemisch gebundene Energie von Produkten etwa 1-2 %. Diese Werte gelten aber für den Verlauf eines gesamten Jahres. Betrachtet man kürzere Zeitintervalle, in denen die Wachstumsphase stärker ist, können Effizienzen von 4-7 % erreicht werden (Blankenship *et al.* 2011; Janssen *et al.* 2003; Wijffels *et al.* 2010; Wijffels und Barbosa 2010). Eine weitere Einschränkung der Photosynthese ist das kleine spektrale Fenster, sodass nicht das gesamte Potenzial des Sonnenlichts ausgeschöpft wird. Si-Zellen reichen von UV bis ins nahe IR. Der Wirkungsgrad einer photovoltaischen Zelle ist auf ca. 32 % begrenzt (Shokley-Queisser-Grenze), der bei Anwendung für eine elektrochemische Zelle aufgrund von Überspannungsverlusten auf 24 % sinkt. Die photovoltaisch betriebene Elektrolyse ist, auf Jahresbasis gemessen, der effizientere Prozess, doch liegen die kurzfristigen Erträge der photosynthetischen Umwandlung unter optimalen Bedingungen nur um den Faktor 2 bis 3 unter dem photovoltaischen Benchmark.

3.3.2.4.2 Kurzer Vergleich der integrierten Systeme

Anorganische Systeme

Die meisten integrierten anorganischen Systeme, bestehend aus Halbleiter-PV- und Katalysator-Komponenten, nutzen ein weites Spektrum des Sonnenlichts und zeichnen sich durch hohe Solar-to-Product (STP)-Effizienzen aus. Gerade für Wasserstoff können mit Rekordsystemen STP-Effizienzen von bis zu 30 % erreicht werden. Je höher der Grad der Integration jedoch ist, desto drastischer sinken aktuell die STP-Effizienzen bis in den unteren einstelligen Bereich. Das Produktspektrum ist schmal und umfasst wenige Grundchemikalien und Energieträger wie H₂, C₁- und C₂-Verbindungen und NH₃. Die Produktion einiger Verbindungen, z. B. H₂ aus der Elektrolyse, ist technisch auf den industriellen Maßstab skalierbar.

Forschungs-/Optimierungspotenzial (siehe Kapitel 3.3.1 und 3.4): Anorganische Systeme, wie sie für das Künstliche Blatt existieren, befinden sich noch im Labormaßstab. Die Herausforderung hierbei ist eine Skalierung zu erreichen, die auch kosteneffizient umgesetzt werden kann.

Biologische Systeme (Photosynthese)

Die Energieeffizienz der natürlichen Photosynthese ist aus vielen Gründen auf 1-2 % limitiert. Mit den Methoden der synthetischen Biologie sind Verbesserungen absehbar, die insbesondere für die landwirtschaftliche Pflanzenproduktion bedeutsam sein werden. Das bereits breite natürliche Produktspektrum phototropher Organismen lässt sich durch ME prinzipiell beliebig ausweiten, wodurch auch hochwertige Produkte zugänglich werden. Mit stabilen, produktiven Mikroorganismen und kostengünstigen Photobioreaktorsystemen ist die Skalierung (Up-Scaling) in den industriellen Maßstab möglich.

Entlang der vielen Schritte der Photosynthese gibt es zahlreiche Ansatzpunkte für biotechnologische Innovationen zur Steigerung der Energieeffizienz, angefangen beim Lichteinfang durch den Antennenapparat und seinen Pigmenten über die Enzyme der Wasserspaltung und des Elektronentransports bis zur CO₂-Fixierung in den Dunkelreaktionen. Angesichts der bislang eher inkrementellen Fortschritte durch Modifikationen einzelner Komponenten und Schritte des komplizierten Gesamtprozesses erscheinen kombinierte Ansätze für weitere quantitative Verbesserungen aussichtsreicher. Insbesondere Interventionen am Flaschenhals der ineffizienten CO₂-Fixierung haben das Potenzial für signifikante Verbesserungen zur wirtschaftlichen Produktion von Energieträgern. Hier sind offensichtlich radikale Eingriffe wie der Aufbau von neuartigen Stoffwechselwegen mit den Methoden der Synthetischen Biologie notwendig, um die Effizienz der Photosynthese weit über das in drei Milliarden Jahren Evolution erreichte Niveau zu heben.

Hybride Systeme

Die integrierte Kopplung von anorganischen Komponenten (Photovoltaik, Katalysatoren) zur Bereitstellung von Energie und Reduktionsequivalenten (H₂) mit biologischen Komponenten, auch ganzen Zellen, zum Aufbau von organischen Verbindungen kombiniert die wesentlichen Vorteile – hohe Energieeffizienz und breites Produktspektrum – der vorangehend skizzierten Ansätze. Zurzeit existiert eine Vielfalt an Konzepten zur Produktion von Energieträgern und Chemikalien, die bis jetzt jedoch nur in Teilschritten untersucht und realisiert worden sind. Einzelne photoelektrisch-chemoenzymatische Ansätze zeigten bereits vielversprechen-

de Elektronentransfereffizienzen, allerdings für ein stark begrenztes Produktspektrum. Die Kopplung von photokatalytischer Wasserspaltung über PHB (Polyhydroxybuttersäure) als physiologischer Zwischenspeicher für Wasserstoff zur Versorgung der Nitrogenase-Reaktionen eines Stickstoff-fixierenden Bakteriums gelang bereits im Labor (Liu *et al.* 2017).

Aktuelle Konzepte (Bionisches Blatt) verfolgen die Kopplung von Photovoltaik mit mikrobieller Produktion über Mediatoren des Elektronentransports oder Wasserstoff, um die metabolische Vielfalt der Organismen zu nutzen. Hier sind ebenfalls Methoden der Synthetischen Biologie hilfreich, die es z. B. ermöglichen, weitere nützliche Komponenten wie die lichtgetriebene Protonenpumpe Rhodopsin zu integrieren. Die Skalierung hybrider Systeme auf einen industriellen Produktionsmaßstab ist angesichts der unterschiedlichen Natur der Komponenten eine anspruchsvolle Aufgabe.

3.4 Gegenüberstellung – Bewertung der verschiedenen Routen

Um die oben beschriebenen Technologieansätze untereinander vergleichen zu können, müssen verschiedene Parameter herangezogen werden, die sich vergleichen lassen. Anhand der Einstufung des TRL, der Solar-to-Product-Effizienz, der Stabilität der Zelle sowie die Umsatzrate können die Prozesse gegenübergestellt und am besten verglichen werden. Dennoch ist die Bestimmung, welcher Prozess „am besten ist“, im Vergleich schwierig, da die Verfahren zum Teil auf unterschiedliche Produkte abzielen. Des Weiteren gibt es wenige konkrete Beispiele in der Literatur, in denen die oben genannten Parameter allesamt benannt werden. Repräsentativ wurden für dieses Unterkapitel Daten aus relevanten Studien zur Hand genommen, um die wichtigsten Parameter der Forschungsarbeiten gegenüberzustellen und somit einen Eindruck davon zu erzeugen, wie der Stand der Technik ist. Relevant sind die Publikationen daher, da sie bei der Recherche als diese identifiziert wurden, die die meisten konkreten Daten enthalten. Da die Zielsetzungen der Technologiepfade unterschiedlich sind, z. B. werden, wie oben angedeutet, unterschiedliche Produkte anvisiert oder unterschiedliche Katalysatoren untersucht, sind die Parameter nur bedingt miteinander vergleichbar. Dennoch kann die Gegenüberstellung einen Beitrag leisten, um den Stand der Technik zueinander unter den verschiedenen Aspekten besser im Gesamtbild einzustufen. Daraus kann wiederum diskutiert werden, welche Entwicklungsschritte für welche Technologie notwendig sind.

Die Schwierigkeit in der Einordnung biotechnologischer Methoden in der Effizienz im Vergleich zu rein technischen Methoden besteht darin, dass unterschiedliche Annahmen und Voraussetzungen zu starker Varianz führen. Beispielsweise können für rein technische Routen Solareffizienzen direkt gemessen werden, wohingegen in der Photosynthese eine direkte Umwandlung von Sonnenenergie in chemische Energie erfolgt und daher konsistente Effizienzmessungen schwer umzusetzen sind. Zumal die Effizienz der Photosynthese stark durch eine Vielzahl von äußeren Faktoren beeinflusst werden kann. Die Umwandlungseffizienz von Pflanzen wird auf etwa 1 % und für Algen in Bioreaktoren auf bis zu 3 % geschätzt (Blankenship *et al.* 2011). Dies gilt aber für eine Jahresbetrachtung. In kurzen Zeiträumen mit starker Wachstumsphase kann eine Effizienz von 4 % für Pflanzen und bis zu 7 % für Mikroalgen erreicht werden (ohne Berücksichtigung von Einschränkungen durch Licht und Gas)

(Blankenship *et al.* 2011; Wijffels *et al.* 2010; Wijffels und Barbosa 2010; Janssen *et al.* 2003). Die theoretische Grenze für die Effizienz der Photosynthese bei Glukose-Herstellung liegt bei ca. 12 %, was sich durch Einbeziehung weiterer Nebenprozesse auf 4-6 % reduziert (Blankenship *et al.* 2011).

In der folgenden Tabelle 2 werden relevante Forschungsprojekte aufgeführt und die zugehörigen TRL, Solar-to-Product-Effizienzen, Produktionskapazität und Lebensdauer der Zellen abgebildet. Die Verfahren sind absteigend nach der Höhe der Solar-to-Product-Effizienz geordnet. Dies deutet allerdings nicht darauf hin, dass weiter oben aufgeführten Prozess die aussichtsreicheren Technologien darstellen. Zur Gesamtbewertung müssen alle Parameter mit einbezogen werden. Im Bereich der Biotechnologie wurden verschiedene Publikationen zusammengefasst, da für die einzelnen Ansätze keine Angaben zur Solar-to-Product-Effizienz und Lebensdauer und teilweise zur Kapazität gemacht werden konnten.

Alle betrachteten Arbeiten wurden einem TRL von 2-4 zugeordnet. Die rein technologischen Routen erreichen aus unserer Sicht und Bewertungsweise maximal eine Einordnung in TRL 3. Biotechnologische Routen sind, was die Etablierung von Pilot- und kleine Demonstrationsanlage betrifft, einen Schritt voraus und erfüllen die Kriterien, um mit TRL 4 bewertet werden zu können.

Bei den rein technologischen Routen handelt es sich um Versuchsaufbauten in Laboren. Bei den Arbeiten konnte jeweils der experimentelle Nachweis des Konzepts erbracht werden. Dies ist notwendig, um einem TRL 3 zu entsprechen. Dazu zählt, einen ersten Prototypen im Labormaßstab (Proof-of-concept) oder ein numerisches Modell zu etablieren. Die Erprobung des technologischen Elements (z. B. Material, Teilkomponente, Softwaretool) muss wie beschrieben, im Labormaßstab, aber nicht des gesamten integrierten Systems erfolgen. Ferner ist die Identifizierung von Schlüsselparametern, die die Technologie

Tabelle 2: Stand der Technik verschiedener Verfahren der Künstlichen Photosynthese.

Verfahren, Quelle	TRL	Solar-to-Product-Effizienz	Lebensdauer	Kapazität	Produkte
Monolithic Photoelectrochemical Device for Direct Water Splitting with 19 % Efficiency, Cheng <i>et al.</i> (Cheng <i>et al.</i> 2018)	3	19 %	20 Std.		H ₂
Vollständig integriertes System (Assessment of Artificial Photoynthetic Systems for Integrated Carbon Capture and Converstion, Prajapati and Singh, 2019) (Prajapati und Singh 2019)	3	14 %		0,4 t pro Tag	CO und diverse C-haltige Produkt
A Particulate Photocatalyst Water Splitting Panel for Large-Scale Solar Hydrogen Generation, Goto <i>et al.</i> (Goto <i>et al.</i> 2018)	2-3	0,4 %	ca. 1000 Std.	4 mmol	H ₂
Monolithihic device Molecularly engineered photocatalyst sheet for scalable solar formate production from carbon dioxide and water, Wang <i>et al.</i> , (Qian Wang <i>et al.</i> 2020)	2-3	0,08 %	5 Std.		Formiat
Visible Light-Driven Gas-Phase Artificial Photosynthesis Reactions over Ruthenium Metal Nanoparticles Modified with Anatase TiO ₂ , (Morais <i>et al.</i> 2019)	2-3	0,07 %			CH ₄ und CO
Biotechnologische Produktion über Algen, Cyanobakterien, biophotoelektrische Synthese oder MES (Oliver und Atsumi 2014; Zhang und Tremblay 2017; Holtmann und Harnisch 2019; Ghirardi <i>et al.</i> 2009)	1-3				Ethanol, Biodiesel, Biomethan, Alkane, Fettsäuren, H ₂
Cyanobakterienüber Metabolic Engineering (Oliver und Atsumi 2014; Deng und Coleman 1999; Dexter und Fu 2009; Gao <i>et al.</i> 2012; Nozzi <i>et al.</i> 2013; Sava-kis <i>et al.</i> 2013; Atsumi <i>et al.</i> 2009; Varman <i>et al.</i> 2013; Lan und Liao 2011, 2013)	1-3			230-5500 mg/L 3400 mg/L 420-2400 mg/L 1100 mg/L 300-450 mg/L	Ethanol, Sucrose, 2,3-Butadiol, Iso-butyl-aldehyd, Isobutanol

charakterisieren entscheidend. Um ein TRL von 4 zu erreichen, muss eine Entwicklung eines Prototyps (in verkleinertem Maßstab) und Integration mit ergänzenden Teilsystemen auf Laborebene erstellt werden. Dies ist teilweise in Arbeit. Zusätzlich muss eine Validierung der neuen Technologie durch erweiterte numerische Analysen erfolgen. Der Prototyp muss wiederholbare/stabile Leistung zeigen, um, je nach Technologie entweder TRL 4 oder TRL 5, eingestuft zu werden. Dazu laufen Tests. Die wichtigsten Leistungsindikatoren müssen des Weiteren messbar sein.

Die betrachteten Arbeiten der Künstlichen Photosynthese befinden sich auf einen TRL 2- 4, also im Status der Pilot- und Demonstrationsanlagen.

Bei der Betrachtung der Solar-to-Product-Effizienzen und Lebensdauer der Zellen zeigt sich, dass in keinem Fall für beide Parameter gleichzeitig ein befriedigendes Ergebnis erzielt werden konnte. Ist die Effizienz hoch, bleibt die Zelle nur über wenige Stunden stabil und bei längeren Laufzeiten konnte keine hohe Effizienz erreicht werden. Die Ergebnisse sind deutlich unter dem, was in der Industrie an Zeitskalen sowie Effizienzen gefordert wird.

Aus der Erfassung der Forschungsaktivitäten im Bereich der verschiedenen Routen der Künstlichen Photosynthese lässt sich über eine sogenannte SWOT-Analyse erfassen, was die Stärken, Schwächen, Chancen und Risiken der Technologien sind. In Abbildung 17 ist das Ergebnis der SWOT-Analyse zu den rein technischen Routen zusammengefasst.

Um den technologischen Reifegrad im Bereich der technologischen Pfade der Künstlichen Photosynthese zu erhöhen, ergeben sich daraus speziell in den folgenden Teilgebieten die F&E-Bedarfe:

- › Materialien für Photoabsorber und Katalysatoren mit hoher Stabilität, Aktivität, Selektivität finden bzw. generieren
- › Verständnis der aktiven Oberflächenspezies – Stichworte Strukturdefekte, spezielle „features“
- › Rational material design
- › Materialdatenbanken (bspw. das „Material Genome“)
- › Potenzial von Künstlicher Intelligenz

<p style="text-align: center;">Stärken</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Hohe Effizienzen möglich ▪ Potential auf Photovoltaik-Wissen aufzubauen ▪ Teilweise niedrige Kosten (Photokatalyse) 	<p style="text-align: center;">Schwächen</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Materialstabilität ▪ Katalysatoren für CO₂-Reduktion noch nicht ausgereift ▪ Wenig infrage kommende Materialien
<p style="text-align: center;">Möglichkeiten</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Breite Palette an Kombinationsmöglichkeiten bewährter Materialien 	<p style="text-align: center;">Gefahren</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Materialknappheiten

Abbildung 17: SWOT-Analyse technologischer Routen.

- › Potenzial auf Skalierbarkeit durch u. a. niedrige Kosten (häufig vorkommende Materialien)
- › Demonstration erster Apparaturen und „interfacial design“ - Minimierung von Verlusten an Schnittstellen und Grenzflächen, um das Interesse der Stakeholder zu wecken und zu erhalten.

Im Bereich der biologischen und biotechnologischen Routen der Künstlichen Photosynthese wurde analog zu den technologischen Routen eine SWOT-Analyse durchgeführt. In Abbildung 18 ist das Ergebnis für die biologischen Routen dargestellt. Abbildung 19 zeigt das Ergebnis der hybriden Routen. Allgemein kann festgehalten werden, dass in den letzten Jahren die Forschungsgemeinschaft große Fortschritte im Verständnis der Mechanismen gemacht wurden, aber viele wichtige Forschungsfragen bleiben weiterhin unbeantwortet. Insbesondere ist die Funktionsweise vieler biologischer Systeme auf atomarer Ebene noch nicht vollständig verstanden, und es ist auch nicht bekannt, wie die bisherigen Erkenntnisse im Kontext hierarchischer biologischer und technischer Aufbauten Anwendung finden können (Nørskov *et al.* 2019).

<p style="text-align: center;">Stärken</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Herstellung komplexer Wert- und Brennstoffe ▪ Hohe Produktselektivität und -spezifität 	<p style="text-align: center;">Schwächen</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Hohe Kosten von Bioreaktoren ▪ Ggf. zu geringe Produktausbeuten durch inhärent geringe Lichtausbeute
<p style="text-align: center;">Möglichkeiten</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Radikale synthetische Neuentwicklung der Photosysteme (zur Absorption eines größeren Anteils des Sonnenspektrums und Erhöhung der Lichtausbeute) 	<p style="text-align: center;">Gefahren</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Run-away-Effekt ▪ Spontane Mutationen mit verringerter Produktausbeute ▪ Potenzielle Freisetzung in die Umwelt

Abbildung 18: SWOT-Analyse biologischer Routen.

Momentan stehen die folgenden Bedarfe zur Weiterentwicklung der biologischen Routen im Vordergrund:

- › Optimierung der Energieeffizienz durch Erhöhung der Lichtausbeute über ein breiteres Absorptionsvermögen der Pigmente
- › Verbesserung der ineffizienten CO₂-Fixierung
- › Aufbau von neuartigen synthetischen Stoffwechselwegen
- › Erweiterung des Produktspektrums phototropher Organismen mittels ME

Auch die Miniaturisierung bei gleichzeitiger Erhöhung der Komplexität von Aufbauten stellt eine große Herausforderung dar. Gleichzeitig ist, neben der hohen Komplexität, die enorm geringe Membrandicke von lediglich 5 nm auffällig. Eine analoge Miniaturisierung von heutigen und zukünftigen technologischen Entwicklungen in den Nanometer-Bereich könnte zu einer Steigerung der Effizienz führen. Um eine solch komplexe Nanostrukturierung zu erreichen ist eine enge, interdisziplinäre Zusammenarbeit von Bio(techno)logen mit Verfahrenstechnikern und Prozessingenieuren notwendig.

<p style="text-align: center;">Stärken</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Nutzung bereits etablierter Prozessabschnitte ▪ Herstellung komplexer Wert- und Brennstoffe ▪ Hohe Produktselektivität und -spezifität 	<p style="text-align: center;">Schwächen</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Erhöhter Aufwand durch Kopplung biotechnologischer und klassischer Prozessabschnitte
+	-
<p style="text-align: center;">Möglichkeiten</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Potenziell schnellerer Scale-Up 	<p style="text-align: center;">Gefahren</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Geringes Replikationspotential

Abbildung 19: SWOT-Analyse hybrider Routen.

Auch bei den hybriden Routen, der Kombination aus technologischen und biologischen Ansätzen, bestehen F&E-Bedarfe, wie beispielsweise:

- › Unzureichend aufgeklärte Funktionsweisen, z. B. bei Elektronenübergängen im Rahmen der enzymatischen Elektrosynthese oder der Regeneration der Kofaktoren für Enzymreaktionen
- › Abstimmung der technologischen und biologischen Prozessschritte
- › Skalierung hybrider Systeme angesichts der unterschiedlichen Komponenten

Insgesamt werden bei der Betrachtung der Ergebnisse der Publikationen aus der Wissenschaft klar, dass bei der Erforschung von Prozessen zur Künstlichen Photosynthese zuletzt große Fortschritte erzielt werden konnten. Wie oben beschrieben, werden rein technologische Versuche im Labormaßstab konzipiert. Bei den Prozessen der biologischen Künstlichen Photosynthese konnten Prozesse so weit entschlüsselt werden, dass sie verstanden werden. Dennoch konnten die Ergebnisse noch

nicht dazu beitragen, dass Anwendungen in einem industriellen Maßstab umgesetzt werden konnten. Auch die Effizienz sowie die Selektivität der Prozesse muss verbessert werden. Hierbei muss angemerkt werden, dass der Bau der Laborapparaturen nicht nur auf Effizienz ausgelegt ist. Sie dienen einem anderen Zweck, nämlich den Beweis für die Reaktion zu zeigen. Beispielsweise benötigen Apparaturen im Labormaßstab in manchen Fällen „Fenster“, um reinschauen zu können.

Die Ergebnisse zeigen, dass es weiterhin eine technologieoffene Grundlagenforschung erfordert, um den allgemeinen Stand der Arbeiten voranzubringen. Des Weiteren ist es wichtig, dass die Forschung frühzeitig unter Beobachtung, Unterstützung oder Kooperation von der Industrie begleitet wird. Hierzu muss auch eine Perspektive für die Industrie geschaffen werden, im Rahmen von Forschungsprojekten die wissenschaftliche Arbeit unterstützen zu können.

Die technologische Bewertung der Künstlichen Photosynthese dient auch dazu, herauszufinden, welche Expertise zur Weiterentwicklung der Technologien benötigt wird. Aus der oben durchgeführten Aufschlüsselung der Technologien auf ihre Einzelelemente kann interpretiert werden, welche Akteure und Branchen an der multidisziplinären Aufgabe mitwirken müssen, um die bestmöglichen Bedingungen zur Weiterentwicklung der Technologien zu etablieren. Die Hürden und der kurze Zeitrahmen, um die oben genannten Herausforderungen schnellstmöglich anzugehen, erfordert ein Optimum an Partnerschaften und die richtige Auswahl an Kompetenzen.

Expertise in den folgenden Themenschwerpunkten werden vordergründig benötigt:

- › Katalyse
- › Hochauflösende Elektronenmikroskopie
- › *In-situ* Analytik
- › *Ab-initio* Modellierung
- › Raman- und IR-Spektroskopie (Untersuchung der Katalysatoroberfläche)
- › Materialforschung, Funktionsmoleküle – die als Lichtaktive Schicht genutzt werden können
 - › Materialien, die nicht toxisch sind, günstig und in großen Mengen verfügbar
- › Hochauflösende Gasphasen- / Flüssigphasen-analytik
- › Prozess-Design, Scale-up

Ferner ist von Interesse, welche Stakeholder und Projekte bereits relevante Erfahrungen bei der Erforschung der Künstlichen Photosynthese sammeln

konnten. In der Anlage werden Projekte aufgelistet, die mit relevanten Ergebnissen im Zusammenhang mit der Künstlichen Photosynthese Aufmerksamkeit generiert haben.

Im nachfolgenden Kapitel wird nun auf die ökologische Bewertung der Künstlichen Photosynthese eingegangen, welche potenzielle Zielkonflikte und Umweltgefährdungen beim Einsatz von Technologien der Künstlichen Photosynthese aufzeigen soll.

04

Ökologische Analyse



314.53

Für eine ganzheitliche Technologiebewertung ist neben der Analyse von Aspekten der technologischen Reife sowie ökonomischer Parameter ebenfalls die Analyse und Bewertung von ökologischen Auswirkungen der Technologien notwendig. Mit ihrer Hilfe soll systematisch aufgezeigt werden, ob und in welcher Größenordnung bestimmte Umweltbelastungen mit Hilfe von neuen Technologien reduziert werden können und ob Zielkonflikte dabei auftreten. Dies ist der Fall, wenn die Reduktion einer bestimmten Umweltbelastung zu höheren Umweltbelastungen in anderen Bereichen führt. Im Anschluss an die technologische Bewertung soll deshalb in diesem Kapitel der Frage nachgegangen werden, wie Technologien der Künstlichen Photosynthese hinsichtlich ihrer Umweltwirkungen aktuell und in Zukunft eingeordnet werden können und wie sie im Vergleich zu Referenztechnologien zu bewerten sind.

4.1 Systemperspektive

Anthropogen verursachte Umwelteinwirkungen entstehen allgemein durch den Eingriff in und die Veränderung von natürlichen Systemen. Für eine Interpretation von Umwelteinwirkungen allgemein und von der ökologischen Nachhaltigkeit menschlichen Handelns im Speziellen ist es notwendig, Informationen über den Grad der Auswirkungen des Eingriffes und dessen Reversibilität zu bekommen. Die ökologische Dimension der Nachhaltigkeit umfasst daher die Analyse und Bewertung des Zustandes der natürlichen Umwelt sowie durch ökonomisches Handeln verursachte Zustandsänderungen auf unterschiedlichen Skalenebenen. Dabei werden mit Hilfe des DPSIR-Konzeptes (*Driving Forces, Pressures, State, Impacts, Response*) (Abbildung 20) die Beziehungen zwischen Produktion und Konsum, den entsprechenden Umweltwirkungen sowie den resultierenden Rückkopplungsschleifen erklärt.

Die Produktion und der Konsum von Gütern führt zu Umweltbelastungen auf der Input- und Outputseite der Technosphäre aufgrund von diversen Materialflüssen. Beispiele hier-

für sind die Extraktion von Rohstoffen aus der Erdkruste zur Herstellung von Gütern oder die Emission oder Deposition von Abfällen in die Umwelt am Ende von Produktions- oder Nutzungsphasen von Produkten. Dieses Zusammenwirken von Aufnahme-, Nutzungs- und Ausscheidungsprozessen von natürlichen Ressourcen wird sozioökonomischer Metabolismus genannt. Die resultierenden Umweltwirkungen durch Umweltverschmutzung oder Rohstoffknappheit können Risiken für die Bevölkerung erhöhen und Konflikte verursachen. Gegebenenfalls sind deshalb politische Entscheidungen von Nöten, um Produktions- und Konsummuster zu verändern, was beispielsweise durch die Förderung neuer Technologien oder regulatorische Eingriffe geschehen kann. Eine begleitende Analyse von technologischen Entwicklungsprozessen ist dabei hilfreich, um analog zu ökonomischen Aspekten auch ökologische Aspekte frühzeitig zu berücksichtigen. Dadurch können mögliche Umweltwirkungen bereits in einer Phase des Entwicklungsprozesses erkannt werden, in dem diese noch mit verhältnismäßig geringem Aufwand vermieden oder reduziert werden könnten.

4.2 Potenzielle ökologische Vorteile der Künstlichen Photosynthese

Die Photosynthese von Pflanzen ist ein Schlüsselprozess des Lebens auf diesem Planeten. Sie ist Grundlage von Wachstum und Erhalt natürlicher Ökosysteme sowie der Versorgung des Menschen mit Nahrungsmitteln und Rohstoffen. Dabei werden aus den Ressourcen Sonnenlicht, Wasser und CO₂ kohlenstoffhaltige Produkte und O₂ produziert. Die künstliche Abbildung dieses Prozesses ist deshalb ein möglicher Weg, um kohlenstoffhaltige Rohstoffe herzustellen und auf die bisher weitestgehend fossilen Rohstoffquellen zu verzichten und die damit verbundenen Treibhausgasemissionen zu vermeiden. Aus Sicht des Gesamtsystems könnten mit Hilfe von Künstlicher Photosynthese natürliche Systeme entlastet werden, in-

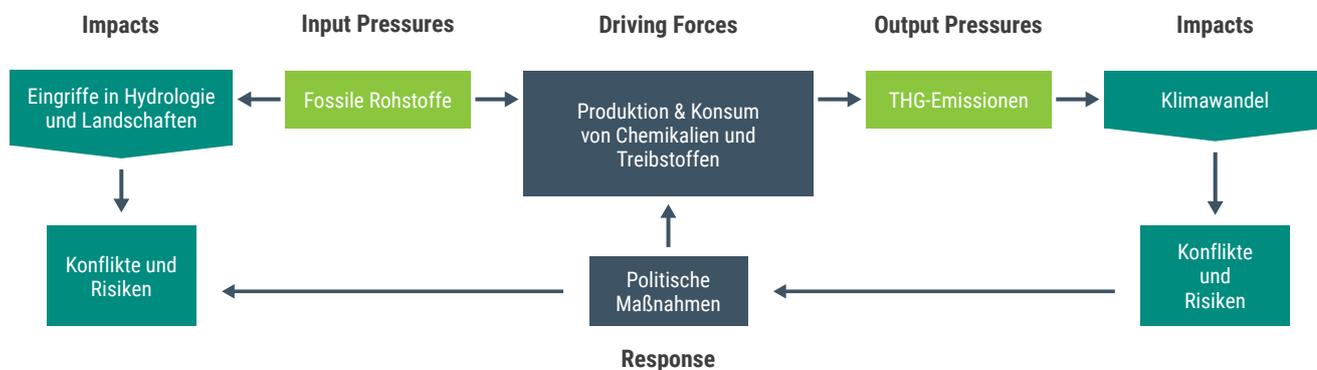


Abbildung 20: DPSIR-Modell (ohne die Darstellung des State) nach Bringezu (2015) am Beispiel der fossilbasierten Chemikalienproduktion.

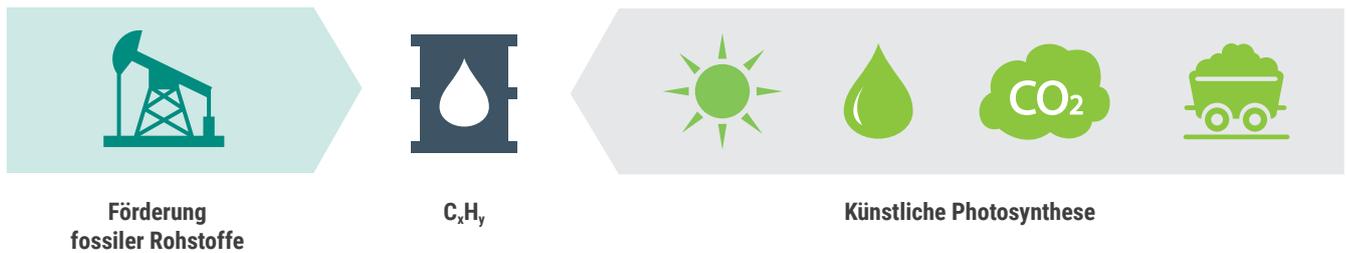


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Rohstoffbasis für die Produktion von Kohlenwasserstoffen via der Nutzung von fossilen Rohstoffen oder Künstliche Photosynthese.

dem die Nutzung von Kohlenstoff auf eine vermehrt regenerative Basis gestellt wird. Dies ist insbesondere relevant für die Bereitstellung von Kohlenwasserstoffen in Bereichen, wo Kohlenstoff in Materialien genutzt wird, bspw. zur Herstellung von organischen Chemikalien und Polymeren. Aktuell fungieren hier hauptsächlich fossile Rohstoffe als Energie- und Materialbasis (Kaiser und Bringezu 2020). Bei der künstlichen Photosynthese werden diese durch die Nutzung von Sonnenlicht in Kombination mit CO₂, Wasser und metallischen Rohstoffen substituiert. Zusätzlich werden Flächen für die Absorption von Sonnenlicht benötigt, welches die bisher im fossilen Rohstoff gebundene Energie bereitstellt (Abbildung 21).

Allgemein lässt sich deshalb die Reduktion von zwei Umweltwirkungen ableiten, nämlich der erforderlichen Entnahme von fossilen Rohstoffen sowie die daraus resultierenden Klimawirkung. Durch die Nutzung von CO₂ als Kohlenstoffquelle wird die Nutzung von fossilen Kohlenstoffquellen vermieden, wodurch ein klimaneutraler Lebenszyklus von Kohlenwasserstoffen erreicht werden kann. Bei der Verwendung des CO₂ muss dabei zwischen dem Ursprung des Kohlenstoffs (fossil vs. biogen) und der Quelle (industrielle Punktquelle vs. Atmosphäre) unterschieden werden (Abbildung 22). Falls CO₂ aus fossilbasierten Punktquellen verwendet wird, werden die

Treibhausgasemissionen im Vergleich zu den bisherigen, fossilbasierten Prozessen, zwar reduziert, die Kohlenstoffbilanz über den gesamten Lebenszyklus weist allerdings nach wie vor noch eine Verlagerung von bisher in der Erdkruste gebundenem Kohlenstoff in die Atmosphäre auf. Im Gegensatz dazu kann bei der Verwendung von biogenen Rohstoffen oder einer Entnahme von Kohlenstoff aus der Atmosphäre ein geschlossener Kohlenstoffkreislauf erreicht werden, der ohne Entnahme von fossilem Kohlenstoff aus der Erdkruste auskommt (Müller *et al.* 2020a; Müller *et al.* 2020b). Technologien der künstlichen Photosynthese ermöglichen somit, in Abhängigkeit der verwendeten CO₂-Quelle, THG-Emissionen zu vermeiden und im Optimalfall Kohlenstoffkreisläufe zu schließen.

Erste Analysen haben gezeigt, dass für die Herstellung von organischen Chemikalien auf Basis von CO₂ und erneuerbaren Energien ökologische Zielkonflikte zwischen einer reduzierten Klimawirkung und einem gesteigerten Ressourcenverbrauch entstehen. Zur Bereitstellung eines gleichwertigen, nicht-fossilen, Produktes ist derzeit eine gesteigerte Entnahme von mineralischen und metallischen Rohstoffen erforderlich (Bachmann *et al.* 2021; Hoppe *et al.* 2017). Eine Reduktion der Klimawirkung führt somit zu einer stärkeren Nutzung natürlicher Ressourcen, mit den entsprechenden negativen Auswir-

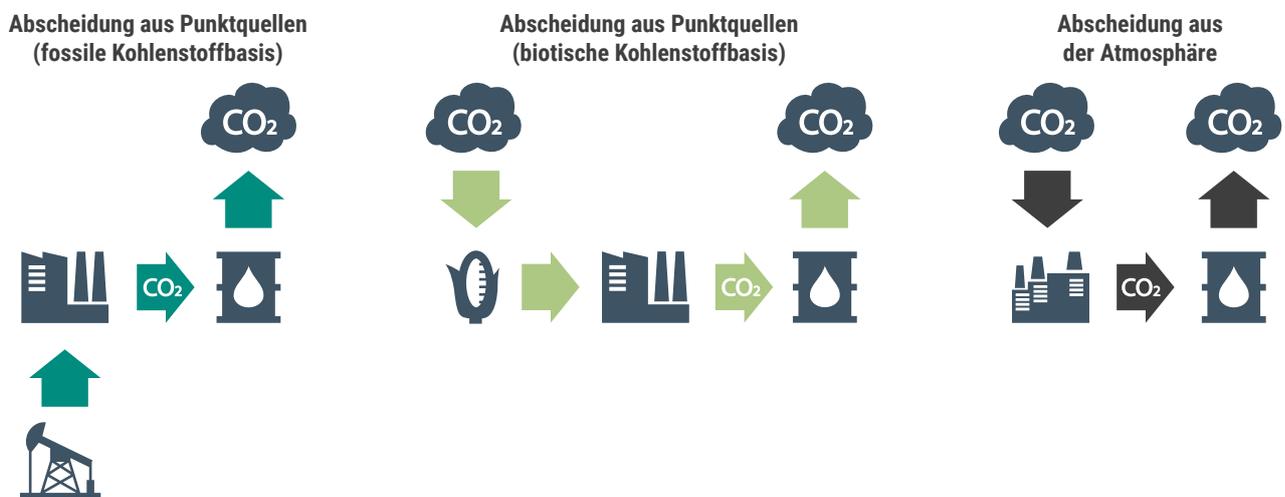


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Kohlenstoffflüsse für unterschiedliche CO₂-Quellen zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen.

kungen auf die Umwelt. Durch eine integrierte und kompakte Bauweise von Technologien der Künstlichen Photosynthese besteht jedoch das Potenzial, dass diese insgesamt rohstoffeffizienter werden als vergleichbare CO₂-Nutzungstechnologien. Dadurch könnte ebenfalls der benötigte Rohstoffaufwand in einem Maße reduziert werden, so dass ökologische Zielkonflikte aufgelöst werden können.

Im Rahmen der ökologischen Analyse soll deshalb mit Hilfe ökobilanzieller Methoden analysiert werden, welche Umweltwirkungen mit Technologien Künstlicher Photosynthese verbunden sind, inwiefern Zielkonflikte auftreten, welche Inputgrößen diese maßgeblich beeinflussen und wie diese durch eine bessere Performance der Anlagen aufgelöst werden könnten. Dafür werden Technologien der Künstlichen Photosynthese auf Basis aktueller Daten bewertet und durch einen Vergleich mit äquivalenten Technologien eingeordnet. Abschließend wird mit Hilfe geeigneter Szenarien analysiert, wie sich die resultierenden Umweltwirkungen zukünftig entwickeln könnten.

Durch Technologien der Künstlichen Photosynthese könnten bei der Produktion von Chemikalien oder Energieträgern sowohl das Klima als auch natürliche Ressourcen geschont werden.

4.3 Methodik

Zur Bewertung und Analyse der Umweltwirkungen werden ausgewählte und möglichst repräsentative Prozessrouten der Künstlichen Photosynthese ökobilanziell auf Basis der DIN ISO Normen 14040 und 14044 analysiert und mit Hilfe von geeigneten Indikatoren bewertet. Anschließend wird eine Beitragsanalyse für die Umweltwirkungen durchgeführt, um deren Haupttreiber zu identifizieren. In Form einer Szenarioanalyse werden mögliche Entwicklungen der wichtigsten Parameter angenommen, um im letzten Schritt die Ergebnisse für die aktuelle und zukünftige Bewertung von Technologien der Künstlichen Photosynthese mit den entsprechenden Ergebnissen für geeignete Referenztechnologien zu vergleichen.

4.3.1 Ökobilanz nach DIN ISO 14040 und 14044

In den Normen DIN-ISO 14040 und 14044 wird die Methodik der Ökobilanzierung (eng. Life Cycle Assessment (LCA)) von Produkten oder Prozessen standardisiert. Die Normen sind international anerkannt und definieren klare Regeln

für die Bilanzierung und Bewertung (DIN 2016, 2018). Die Durchführung einer Ökobilanz wird dabei in drei Phasen unterteilt. In der ersten Phase werden der Untersuchungsrahmen und das Produktsystem beschrieben und die Untersuchungsziele festgelegt. Dadurch werden sowohl der Inhalt als auch der Umfang der Ökobilanz bestimmt. In der zweiten Phase wird eine Sachbilanz des Produktsystems erstellt, bei der sämtliche Stoff- und Energieflüsse ermittelt werden, die von der Umwelt in das System eintreten und die vom Produktsystem in die Umwelt abgegeben werden. In der dritten Phase, der sogenannten Wirkungsabschätzung, werden auf Basis der Sachbilanz die entsprechenden Umweltwirkungen mit Hilfe entsprechender Indikatoren bestimmt und interpretiert.

Der Untersuchungsrahmen einer LCA-Studie unterscheidet sich dabei je nach Studientyp. In Abhängigkeit der Datenverfügbarkeit und dem geforderten Detaillierungsgrad kann zwischen einer *Screening-* und *Full-scale LCA* unterschieden werden (Tabelle 3).

Tabelle 3: Darstellung und Beschreibung von LCA-Typen.

LCA-Typ	Beschreibung
Screening LCA	Eine <i>Screening LCA</i> ermöglicht eine vergleichsweise schnelle und effiziente Abschätzung der Umweltwirkungen von Technologien oder Produkten. Zur Durchführung werden Primärdaten aber auch Literatur- und Durchschnittswerte für die wichtigsten Materialflüsse entlang des betrachteten Lebenszyklus herangezogen. Diese Methode ist geeignet für den Fall, dass detaillierte Prozessdaten nicht verfügbar sind oder sich in weiteren Entwicklungsschritten noch wesentlich ändern können, z. B. für Technologien in frühen Entwicklungsstadien.
Full-scale LCA	Eine <i>full-scale LCA</i> ermöglicht die detaillierte Berechnung der Umweltwirkungen von Technologien oder Produkten. Zur Durchführung werden prozessspezifische Werte für alle Materialflüsse entlang des betrachteten Lebenszyklus benötigt. Um diese entsprechend im Modell abzubilden, werden detaillierte Daten benötigt, die ggf. eigens für die LCA-Studie erhoben werden müssen. Diese Methode ist für eine umfassende Bewertung von bereits existierenden Technologien geeignet, die optimalerweise bereits in einer marktfähigen Skalierung angewendet werden.

4.3.2 Indikatoren der Wirkungsabschätzung

In einer LCA-Studie werden resultierende Umweltwirkungen mit Hilfe entsprechender Indikatoren berechnet, basierend auf den Ergebnissen der vorhergehenden Sachbilanz, und

Tabelle 4: Beschreibung der für die Ökobilanzierung verwendeten Fußabdrücke und Indikatoren (FE = Funktionelle Einheit).

Fußabdruck	Indikatoren	Gemessene Umweltbelastung	Einheit	Quellen
Klima	Global Warming Impact (100 Jahre)	Erderwärmung in Folge einer Steigerung des Reflexionsgrades der Atmosphärenschichten, verursacht durch die Emission von Treibhausgasen.	kg CO ₂ -Äquivalente pro FE	UNEP (2016)
Material	a) Raw Material Input (RMI) b) Total Material Requirement (TMR)	Umweltwirkung aufgrund von a) der Nutzung von Primärrohstoffen entlang der Lieferkette b) der insgesamt extrahierten und translozierten Menge an Primärmaterial	kg Materialäquivalente pro FE	Mostert und Bringezu (2019)
Wasserknappheit	Water Evaporation	Bewertung des Wasserkonsums gewichtet nach Knappheit in den Verbrauchsgebieten für im Produktionsprozess evaporiertes Wasser	m ³ Wasseräquivalente pro FE	Schomberg <i>et al.</i> (2021) UNEP (2016)
Fläche	Landnutzung	Inanspruchnahme von Landfläche	m ² *a pro FE	UNEP (2019)

anschließend bewertet. Da die Beziehungen zwischen ökonomischem Handeln und den dadurch verursachten Umweltwirkungen komplex und divers sind, wird grundsätzlich mehr als ein Indikator benötigt, um die entsprechenden Umweltwirkungen ganzheitlich bewerten zu können (Bringezu und Bleischwitz 2009). Nur durch die Verwendung von mehreren Indikatoren können mögliche Problemverlagerungen von einer Wirkungskategorie zu einer anderen aufgezeigt werden. Die jeweiligen Bewertungsindikatoren müssen dabei so gewählt werden, dass sie konsistent sind zur Zielsetzung und dem Untersuchungsrahmen der Studie.

Für die ökologische Bewertung von Technologien der Künstlichen Photosynthese wird in dieser Studie ein Indikatoren-Set bestehend aus vier Fußabdrücken genutzt (Tabelle 4). Die vier Fußabdrücke setzen sich aus den drei inputbasierten Ressourcenfußabdrücken (Material, Wasser, Land) und dem outputbasierten Klimafußabdruck zusammen. In vorangegangenen Studien wurde gezeigt, dass durch die Kombination dieser Indikatoren zwischen 84 und 90 % der möglichen Umweltwirkungen eines Produktsystems verlässlich abgedeckt werden können (Steinmann *et al.* 2016; Steinmann *et al.* 2017). Diese Konzentration auf wesentliche Indikatoren erlaubt es, bereits bei dem noch niedrigen Entwicklungsstandes der untersuchten Technologien Aussagen über die wesentlichen aktuellen und zukünftigen Umweltwirkungen zu treffen und gleichzeitig die erforderliche Bandbreite an möglichen Umweltwirkungen der in dieser Studie behandelten Technologieoptionen abzudecken.

4.3.3 Berücksichtigung des niedrigen Entwicklungsstandes

Während für Technologien, die bereits etabliert sind oder sich nah an der Marktreife befinden (Technological Readiness Level (TRL) > 6), in der Regel detaillierte Daten zu Prozessen und Anlagenaufbau zur Verfügung stehen oder erhoben werden können, sind für Technologien in früheren Entwicklungsstadien häufig nur Prozessdaten aus Laborexperimenten verfügbar. Gleichzeitig können über das spätere Anlagendesign nur begrenzt Aussagen getroffen werden, da noch keine Hochskalierung inkl. der damit verbundenen Prozessoptimierungen stattgefunden hat. Je näher sich Technologien an einer Marktreife befinden, desto mehr Informationen liegen folglich über das Anlagen- und Prozessdesign vor und desto genauer können auch die resultierenden Umweltwirkungen bestimmt werden. Der Entwicklungsstand der untersuchten Technologien hat somit einen großen Einfluss auf die Genauigkeit der Ergebnisse einer LCA-Studie und somit ebenfalls auf die Aussagekraft ebendieser (Bergerson *et al.* 2020). Gleichzeitig kann die Modifikation von Prozessen zu einem frühen Entwicklungszeitpunkt einen großen Einfluss auf die späteren Umweltwirkungen im marktreifen Zustand haben (Moni *et al.* 2020), genauso wie für die späteren Produktionskosten. Analog zu bereits etablierten frühzeitigen Kostenanalysen können deshalb auch LCA-Studien in diesem Entwicklungsstadium bereits wertvolle Informationen liefern, um spätere Umweltbelastungen im Falle einer Marktreife frühzeitig und kosteneffizient reduzieren zu können.

Es existieren mehrere Strategien, um die reifegradbedingten Ungenauigkeiten möglichst zu reduzieren und eine Vergleichbarkeit mit bestehenden Technologien zu ermöglichen. Beispiele hierfür sind die Betrachtung von theoretischen Grenzwerten in Kombination mit einer sukzessiven Prozessmodellierung (Roh *et al.* 2020) oder die Durchführung einer Relevanzanalyse, bei der diejenigen Prozessparameter identifiziert werden, welche potenziell den größten Einfluss auf die resultierenden Umweltwirkungen haben. Für diese werden anschließend mögliche Entwicklungspfade beschrieben, mit Hilfe geeigneter Szenarien untersucht und die dann resultierenden Umweltwirkungen berechnet. Auf diese Weise kann die Genauigkeit der Ergebnisse erhöht und eine Vergleichbarkeit mit bereits höher entwickelten Referenztechnologien ermöglicht werden (Moni *et al.* 2020).

4.4 Systembeschreibung

4.4.1 Funktionelle Einheit und Systemgrenzen

Aufgrund des breiten Technologiespektrums und des niedrigen Entwicklungsstand von Technologien der Künstlichen Photosynthese wurden statt einer *Full-scale LCA* mehrere *Screening LCAs* durchgeführt. Mit Hilfe der LCAs soll herausgearbeitet werden, ob und welche ökologischen Vorteile Technologien der Künstlichen Photosynthese im Status quo und in Zukunft gegenüber alternativen Herstellungsverfahren aufweisen. Als primäre Funktion von Technologien der Künstlichen Photosynthese wird dabei die Produktion von Energieträgern, bzw. Chemikalien angesehen. Folglich wurden in der ökologischen Analyse für die verschiedenen Routen der Künstlichen Photosynthese jeweils alternative Technologieoptionen

identifiziert, welche ein identisches Produkt herstellen. Die Funktionelle Einheit wurde auf 1 kg des jeweiligen Produktes festgelegt. Dabei wurden möglichst viele experimentelle Primärdaten aus der Fachliteratur (z. B. der Katalysatoreinsatz) für die Hauptprozesse (Hell- und Dunkelreaktion) verwendet und mit repräsentativen Durchschnittsdaten für Neben- oder Hintergrundprozesse (z. B. die CO₂-Abscheidung) kombiniert.

Die Nutzungs- und Entsorgungsphase von identischen Produkten kann ebenfalls als identisch betrachtet werden, unabhängig vom Herstellungsverfahren. Aus diesem Grund wurde für die vergleichende Systemanalyse die Systemgrenzen eines Cradle-to-Gate (von der Wiege bis zum Werkstor) Produktsystems gewählt. Die Nutzungs- und Entsorgungsphase der hergestellten Chemikalie werden somit in Übereinstimmung mit gängigen Normen explizit nicht betrachtet. In Bezug auf die Entsorgung der Anlagentechnik wurde ebenfalls nur die Herstellungsphase betrachtet, da aktuell noch nicht absehbar ist, wie Anlagen der Künstlichen Photosynthese mit der Größe einer Pilotanlage oder mehr aufgebaut sein werden und welchen Zustand diese am Ende der Nutzungsdauer haben. Daher sind zum derzeitigen Zeitpunkt noch keine Abschätzungen über den Entsorgungsaufwand möglich.

Räumlich beziehen sich die Analysen auf einen Standort in Deutschland. Deshalb wurden die angenommenen Werte für Hintergrundprozesse oder die Strahlungsleistung so gewählt, dass sie den Durchschnitt für Gesamtdeutschland repräsentieren. Die Modellierung der Systeme wurde mit Hilfe der Software OpenLCA durchgeführt. Neue Prozesse des Vordergrundsystems oder wichtige Hintergrundprozesse (z. B. der Strommix) wurden jeweils auf Basis möglichst aktueller Literaturdaten modelliert. Die Ökobilanzdatenbank ecoinvent 3.5 dient als Datenbasis für die sonstigen Hintergrundprozesse.

Produktionsvolumen pro Jahr

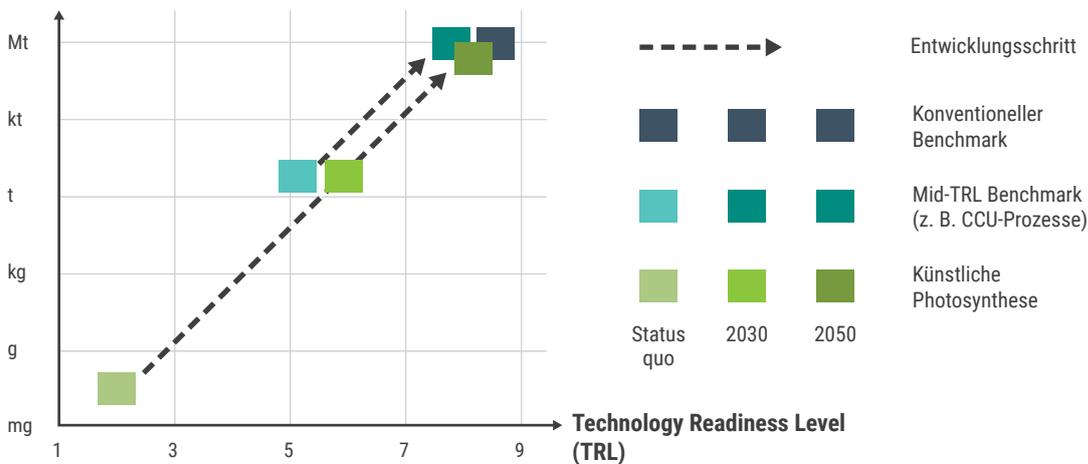


Abbildung 23: Einordnung der Vergleichstechnologien nach TRL und Produktionsvolumen (TRL = Technology Readiness Level). Die Jahreswerte dienen als Stützwerte für die Modellierung und sollen keine Prognose für die Technologieentwicklung darstellen.

Tabelle 5: Beschreibung der analysierten Technologien (PEM = Proton Exchange Membrane).

Produkt	Künstliche Photosynthese	Mid-TRL Benchmark	Konventioneller Benchmark
H ₂	TiO ₂ -Au-basiert mit Double-Junction Halbleiter (integriertes System)	PEM Elektrolyse mit Netzanschluss	Dampfreformierung basierend auf fossilem Methan
CH ₄ (technisch)	Cu-basiert (teilintegriert) Graphen-basiert (integriert) TiO ₂ -Au-Cu-basiert (integriert)	CO ₂ -basierte CH ₄ Produktion (Sabatier Reaktion)	Förderung und Aufbereitung von fossilem CH ₄
CH ₄ (hybrid)	Pt-basiert (teilintegriert) Ni-basiert (teilintegriert) InP-basiert (integriert)		

4.4.2 Technologievergleich

In Anlehnung an (Thonemann *et al.* 2020) werden für den Technologievergleich prinzipiell drei verschiedene Technologieoptionen betrachtet, die sich in ihrem Entwicklungsstadium und somit auch dem aktuellen Produktionsvolumen unterscheiden. In den Analysen werden jeweils sich noch im Labor befindliche Prozesse mit bereits demonstrierten, nicht-fossilen Prozessen (Mid-TRL Benchmark) sowie dem konventionellen, fossil-basiertem Prozess (konventioneller Benchmark) verglichen. Diese Vergleiche werden sowohl für den Status quo also auch prospektiv durchgeführt (Abbildung 23).

Für den Technologievergleich wurden verschiedene konventionelle und neuartige Prozesse modelliert und fundierte Annahmen für die zukünftige Entwicklung relevanter Prozessparameter getroffen. Auf diese Weise wird ein Vergleich der verschiedenen Technologien trotz der unterschiedlichen Reifegrade ermöglicht.

Basierend auf einer umfassenden Literaturrecherche zum aktuellen Entwicklungsstand von Technologien der Künstlichen Photosynthese wurden anhand der Kriterien Relevanz (Wie viele Veröffentlichungen gibt es?), Vergleichbarkeit (gibt es mehrere Prozessrouten?) und Datenverfügbarkeit

(gibt es Veröffentlichungen mit umfassenden Energie- und Materialbilanzen?) die Chemikalien Wasserstoff und Methan als Produkte für die ökobilanzielle Bewertung identifiziert. Für die betrachteten Technologien zur Methansynthese, die neben der Wasseroxidation zusätzlich eine CO₂-Reduktion beinhalten, werden verschiedene Integrationsstufen und Katalysatormaterialien betrachtet. Bei einer teilintegrierten Variante wird die Photonenabsorption, bzw. Energiewandlung außerhalb der elektrochemischen Zelle durchgeführt, während bei einer integrierten Variante Photokathoden und -anoden zum Einsatz kommen und somit alle Reaktionen innerhalb eines geschlossenen Systems ablaufen. Zusätzlich wird unterschieden, ob es sich um ein rein technisches System handelt oder ob Organismen zum Einsatz kommen für die CO₂-Reduktion. Insgesamt wurden sieben Technologieoptionen der Künstlichen Photosynthese mit zwei Mid-TRL Benchmarks und zwei fossilen Referenzen für den Status quo und prospektiv für zwei weitere Entwicklungsstufen betrachtet. Tabelle 5 zeigt die einzelnen Prozesse, je nach Produkt und Entwicklungsstufe. Eine genauere Beschreibung der Produktsysteme erfolgt im nächsten Kapitel. Eine detaillierte Auflistung der verwendeten Prozessdaten befindet sich in Anhang A-1.

In den Produktsystemen der Künstlichen Photosynthese und der Mid-TRL Benchmarks wurde der Energiebedarf für Nebenprozesse (z. B. Prozesswärme oder Produktaufbereitung) mitberücksichtigt, sofern entsprechende Daten verfügbar waren. Weiterhin konnte der Energiebedarf für die Herstellung der Anlagenkomponenten aufgrund von fehlenden oder ungenauen Angaben in der Literatur nur teilweise berücksichtigt werden. Eine zusätzliche Abschätzung des Energieaufwandes für die spätere Serienfertigung erscheint zu dem aktuellen Zeitpunkt als nicht plausibel. Entsprechende Rechnungen wären mit sehr hohen Unsicherheiten behaftet, da die zukünftige Materialzusammensetzung und das Systemdesign noch unklar sind, weshalb auch keine verlässlichen Informationen über entsprechende Produktionsprozesse vorliegen.

4.4.3 Systemübergreifende Prozesse und Annahmen

Bestimmte Prozesse werden in mehreren Produktsystemen benötigt. Für die Vergleichbarkeit der Technologieoptionen ist es deshalb wichtig, dass deren Modellierung jeweils auf den gleichen Annahmen und Datenbasen beruhen. Im Folgenden werden die systemübergreifenden Prozesse aufgezählt und ihre jeweilige Datenbasis für die Modellierung des Status quo beschrieben. Weitere Details zu den Prozessdaten befinden sich aus Gründen der Übersichtlichkeit in Anhang A-2.

Strommix

Der deutsche Strommix wird mit Hilfe der relativen Zusammensetzung der nationalen Nettostromproduktion auf Basis der *Energy Charts* des Fraunhofer Instituts für Solare Energiesysteme für das Jahr 2019 in OpenLCA abgebildet (Fraunhofer ISE 2020). Klimawirkung und Rohstoffaufwand belaufen sich auf 0,44 kg CO₂-Äquivalente bzw. 0,44 kg Rohstoffäquivalente pro kWh.

CO₂-Abscheidung:

Analog zur natürlichen Photosynthese wird das benötigte CO₂ Datenbasis hierfür dienen (Fasihi *et al.* 2019) und (Lozanovski 2019). Die benötigte Prozesswärme wird durch den aktuellen Wärmemarkt auf Basis der Datenbank ecoinvent 3,5 bereitgestellt.

PV-Anlage und Strahlungsleistung

Zur Modellierung einer Standard PV-Anlage wird eine monokristalline Silizium Zelle auf Basis von (Frischknecht *et al.* 2015) mit einer Solar-to-Electricity Effizienz von 14 % genutzt. Als jährlich verfügbare Strahlungsleistung (direkt + diffus) wurden als langjähriger Durchschnitt für Deutschland ein Wert von 1085 W/m² angenommen (Solargis 2020).

Wasseraufbereitung

Die Daten für die Destillation des für die Wasseroxidation benötigte Reinstwasser basieren auf dem entsprechenden Prozess in der ecoinvent-Datenbank, wobei die benötigte Energie auf Basis des modellierten Strommix für Deutschland bereitgestellt wird.

Montagesystem

Analog zur Installation von PV-Anlagen benötigen Anlagen der Künstlichen Photosynthese Installationsinfrastruktur in Form von Montagesystemen. Um den Energie- und Materialaufwand für die Installationsinfrastruktur in die Analyse zu integrieren, wurde für die integrierten Systeme der Künstlichen Photosynthese ein Montagesystem aus Stahl und Aluminium herangezogen, welches bereits für PV-Installationen verwendet wird. Weiterhin wurde angenommen, dass die Anlage in der freien Fläche installiert wird, da dies im Vergleich zu einer Gebäudeintegration großskalige Produktionsmengen ermöglicht und somit realistischer erscheint.

4.4.4 Produktsysteme Wasserstoff

4.4.4.1 Konventionelle, fossilbasierte Produktion

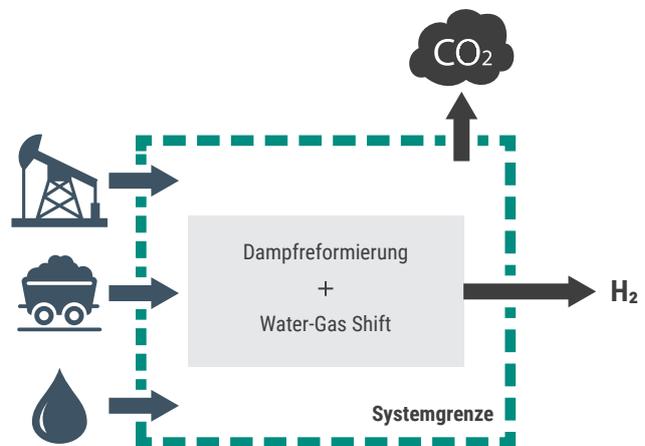


Abbildung 24: Systemgrenze der konventionellen, fossilbasierten H₂-Produktion

Als konventioneller Herstellungsprozess für H₂ wurde die Dampfreformierung in Kombination mit einer Water-Gas-Shift Reaktion angenommen. Dieses auf Methan basierende Verfahren findet in der heutigen Industrie eine breite Anwendung und stellt den Stand der Technik dar (Bazzanella und Ausfelder 2017). Insgesamt handelt es sich um einen endothermen Prozess, bei dem die benötigte Prozesswärme durch die Oxidation eines Teiles des eingesetzten Methans bereitgestellt wird. Folgende Reaktionsgleichungen wurden angenommen:

Dampfreformierung:



Water-Gas-Shift:



Resultierende Reaktion:



Als Prozessinputs werden 4 m³_{CH₄} und 0,022 m³_{Wasser} sowie 1 kWh_{el} zur Herstellung von 1 Kg_{H₂} angenommen (Mehmeti *et al.* 2018). Zusätzlich wird der Materialverbrauch für den Bau der Anlagen (Aluminium, Stahl, Zement, etc.) berücksichtigt (Plastics Europe 2005). Als Quelle für das eingesetzte Erdgas wurde der deutsche Erdgasmix aus der Ecoinvent-Datenbank herangezogen.

4.4.4.2 Strombasierte Produktion (Mid-TRL Benchmark)

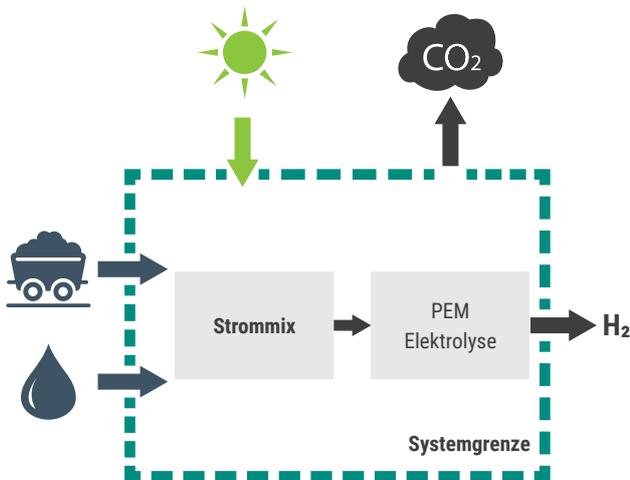


Abbildung 25: Systemgrenzen der strombasierten H₂-Produktion mit Hilfe eines PEM (Proton Exchange Membrane) Elektrolyseurs.

Eine Möglichkeit zur H₂-Herstellung ohne die direkte Verwendung von fossilen Rohstoffen stellt die Wasserelektrolyse dar. Die Technologie basiert auf der Spaltung von H₂O in H₂ und ½ O₂ unter Verwendung von elektrischer Energie. Die resultierende Umweltwirkungen des hergestellten H₂ hängen somit im Wesentlichen von der verwendeten Stromquelle ab.

Die benötigten Anlagen sind für den statischen Gebrauch bereits ausgereift und werden industriell angewendet. Zur Herstellung von H₂ auf Basis von regenerativen und volatilen Energiequellen ist dahingegen die Möglichkeit eines dynamischen Betriebs eine Grundvoraussetzung. Entsprechende Technologien befinden sich noch in der Entwicklung, wobei eine Marktreife innerhalb der nächsten Dekade erwartet wird (Bringezu *et al.* 2020; NOW GmbH 2018). Als Mid-TRL Benchmark wurde deshalb eine auf den dynamischen Betrieb ausgelegte PEM (Proton Exchange Membrane) Elektrolysezelle angenommen, die mit Strom aus dem deutschen Strommix gespeist wird, welcher durch den voranschreitenden Ausbau erneuerbarer Energien zukünftig einen wachsenden Anteil an erneuerbaren Energien aufweisen wird (Abbildung 25). Die Technik der PEM-Elektrolyse wurde bereits im Megawattbereich demonstriert und in der nahen Zukunft ist der Bau von großskaligen Anlagen geplant. Der aktuelle Stand der Technik kann folglich mit einem TRL von 6-7 bewertet. Basierend auf (Bareiß *et al.* 2019) wurde eine Lebensdauer von 50.000 Stunden für die Elektrolysezelle und ein Wirkungsgrad von 61 % für das Elektrolysesystem (inkl. Strombedarf der sonstigen Anlagenkomponenten) angenommen. Ein zusätzlicher Verkauf des entstehenden Sauerstoffs wurde in der Analyse aus Gründen der Vergleichbarkeit mit dem konventionellen Verfahren nicht berücksichtigt. Stattdessen wurde angenommen, dass dieser ungenutzt in die Atmosphäre entweicht.

4.4.4.3 Produktion via Künstliche Photosynthese

Zur Herstellung von H₂ mit Hilfe Künstlicher Photosynthese wurde eine photoelektrochemische Zelle nach (Cheng *et al.* 2018) modelliert, in der Photonenabsorption sowie die Hydrogen Evolution Reaction (HER, Kathode) und Oxygen Evolution Reaction (OER, Anode) örtlich gebunden ablaufen. Zusätzlicher Energieinput wird somit nur für die Herstellung der Zelle und die Aufbereitung von Wasser benötigt. Die Zelle besteht aus einer aus TiO₂ Photokathode mit Rhodium als Katalysator, einem Halbleiterelement mit zwei Bandlücken (GaInP + GaInAs) sowie einer titanbasierten Gegenelektrode mit RuO₂ als Katalysator. In Laborexperimenten konnte so für eine Dauer von 20 Stunden eine Solar-to-Hydrogen (STH) Effizienz von 19 % erreicht werden. Der TRL wird entsprechend mit 3 bewertet. Der Material- und Energieaufwand für die Herstellung des verwendeten Halbleiterelementes wurden (Blanco *et al.* 2020) entnommen.

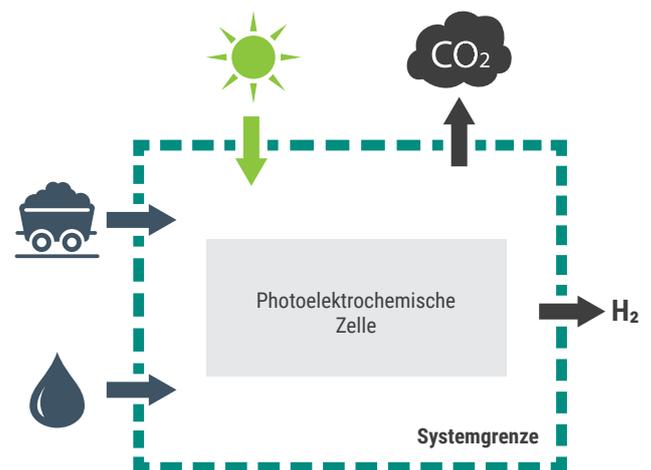


Abbildung 26: Systemgrenzen einer H₂-Produktion über Künstliche Photosynthese mit Hilfe einer photoelektrochemischen Zelle.

4.4.5 Produktsysteme Methan

4.4.5.1 Konventionelle, fossilbasierte Produktion

Die Förderung und Aufbereitung von fossilem Erdgas mit einem Methananteil von 99 % und einem Brennwert von 11 kWh/kg stellt die konventionelle Referenztechnologie dar. Zur Modellierung wurde der ecoinvent Prozess *Natural Gas Production, high pressure* für den Standort Deutschland benutzt.

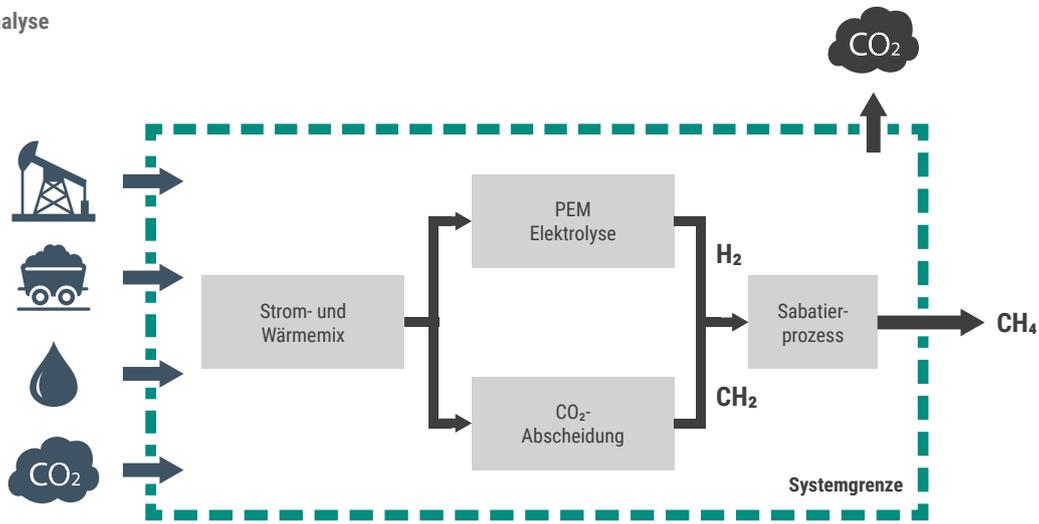


Abbildung 27: Systemgrenzen der CO₂-basierten Methanproduktion.

4.4.5.2 CO₂-basierte Produktion

Als Mid-TRL Vergleichstechnologie wurde die Methanisierung nach dem Sabatier-Prozess betrachtet. Basierend auf den Edukten CO₂ und H₂ wird in einer exothermen Reaktion Methan synthetisiert. Die verschiedenen Prozessschritte laufen dabei räumlich getrennt voneinander ab. Als CO₂-Bedarf werden $2,8 \text{ kg}_{\text{CO}_2} / \text{kg}_{\text{CH}_4}$ angenommen (Bargiacchi *et al.* 2020). Die benötigten $0,5 \text{ kg}_{\text{H}_2} / \text{kg}_{\text{CH}_4}$ werden mit Hilfe einer PEM Elektrolyse bereitgestellt. Als Datenbasis für die Elektrolyse wurde der identische Prozess wie für die reine H₂-Produktion verwendet. Der angenommene TRL von 6 wurde auf Basis des Reifegrades der PEM-Elektrolyse bestimmt, da diese das Systemelementes mit dem niedrigsten Reifegrad darstellt.

4.4.5.3 Produktion via Künstliche Photosynthese-technisch (teilintegriert)

Die betrachtete teilintegrierte Variante einer Künstlichen Photosynthese besteht aus einer PV-Anlage, welche als Photoabsorber und Elektronenlieferant dient, in Kombination mit einer elektro-

chemischen Zelle, in der die Hell- und Dunkelreaktion ablaufen. Letztere besteht aus einer Titananode mit RuO₂ als Katalysator (Hellreaktion) und einem Kupferdraht als Kathode und Katalysator (Dunkelreaktion). Zur räumlichen Trennung der Reaktionen wird eine Nafion-Membran eingesetzt. Als Elektrolyt wurde ein Gemisch aus H₂O und NaHCO₃ eingesetzt (Esiner *et al.* 2020). Mit dem beschriebenen System konnte eine für Systeme der Künstlichen Photosynthese vergleichsweise hohe Solar-to-Methane Effizienz von 2 % für 10 Stunden demonstriert werden. Der TRL wird mit 3 bewertet, da das Konzept im Labor demonstriert wurde. Als Nebenprodukt der Reaktion wird H₂ produziert. Um eine Vergleichbarkeit mit den anderen Systemen zu erreichen, wurden in der Analyse die Umweltwirkungen des Prozesses auf Brennwertbasis zwischen CH₄ und H₂ alloziert. Der Aufwand für die Gastrennung wurde dabei aufgrund von mangelnder Datenverfügbarkeit vernachlässigt, wodurch die Umweltwirkungen tendenziell unterschätzt werden. Zur Effizienz der Kohlenstoffnutzung in dem Laborprozess wurde keine Angaben gemacht. In der vorliegenden Analyse wurde deshalb davon ausgegangen, dass das eingesetzte CO₂ zu 100 % in Methan umgesetzt wird, was einem CO₂-Bedarf von $2,8 \text{ kg} / \text{kg CH}_4$ entspricht.

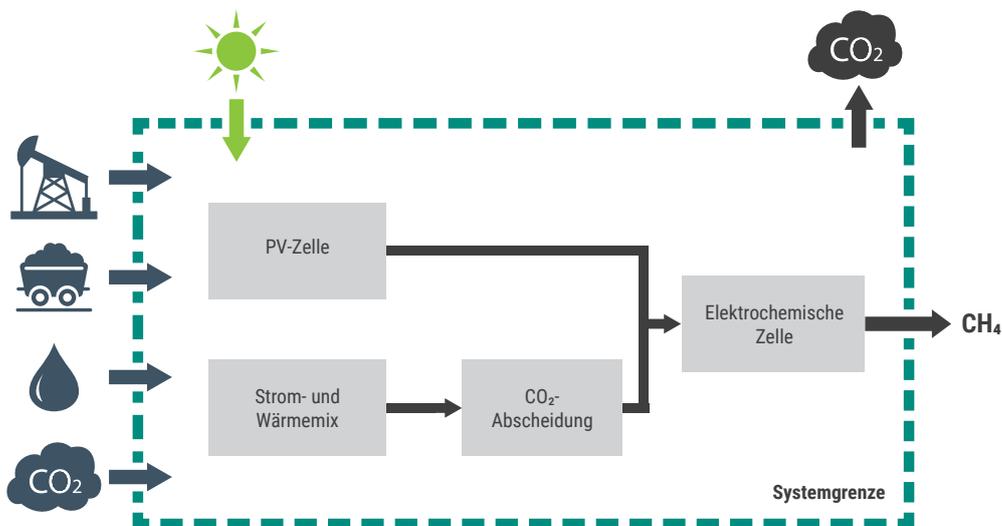


Abbildung 28: Systemgrenzen der Methanproduktion via einer teilintegrierten, technischen Künstlichen Photosynthese durch Kopplung einer PV-Anlage mit einer elektrochemischen Zelle.

4.4.5.4 Produktion via Künstliche Photosynthese – technisch (integriert)

Bei einer vollintegrierten Künstlichen Photosynthese finden sowohl Photonenabsorption und Energiewandlung als auch die Hell- und Dunkelreaktion innerhalb einer Zelle statt, die einer Lichtquelle ausgesetzt wird. Das benötigte CO₂ und Reinstwasser werden mit Hilfe von zusätzlichen Prozessen bereitgestellt. Der Aufbau der in der Analyse betrachteten photoelektrochemischen Zelle unterscheidet sich grundsätzlich von den bisher beschriebenen Systemen. Halbleiter und Katalysatorelemente werden in Form von Komposit-Nanopartikeln zusammengefügt und auf einem Trägermaterial appliziert. Anschließend wird bei Raumtemperatur ein Gemisch aus Wasserdampf und CO₂ unter Lichteinfall über das Trägermaterial geleitet. Dabei reagieren die Edukte zu Methan, wobei eine eventuell Rückreaktion unterbunden werden muss. Weil sowohl metallische als auch graphenbasierte Katalysatoren in der Literatur beschrieben wurden und sich beide Materialien deutlich in ihrer Herstellung unterscheiden, werden zwei Systeme analysiert: ein System basierend auf TiO₂ Nanopartikeln mit einer Cu-Au Legierung (Neațu *et al.* 2014) sowie ein System basierend auf Komposit-Nanopartikel bestehend aus TiO₂ und SEG (Solvent exfoliated Graphene) (Liang *et al.* 2011). Die Herstellung des für die Komposit-Nanopartikel benötigten Materials wurde auf Basis von (Cossutta *et al.* 2017; Ito *et al.* 2007) modelliert. Die sehr geringe Solar-to-Chemical Effizienz (Cu-Au: 0,0003 %; SEG: 0,0066 %) und Lebensdauer (Cu-Au: 6 Stunden; SEG: 3 Stunden) zeigen, dass sich die Systeme

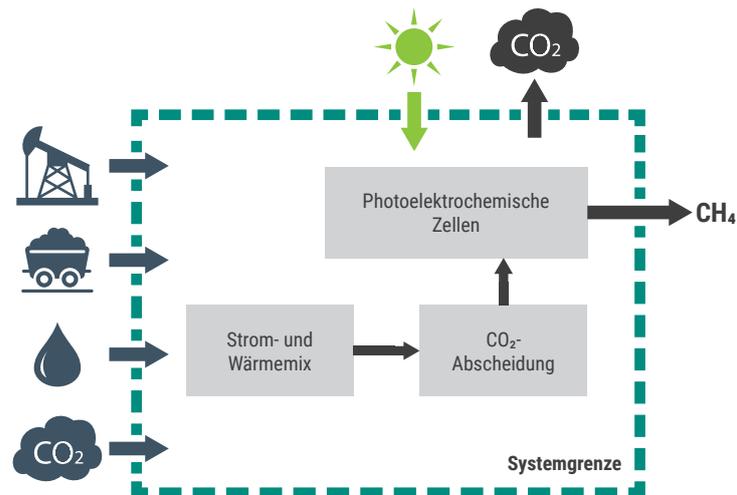


Abbildung 29: Systemgrenzen der Methanproduktion via einer integrierten, technischen Künstlichen Photosynthese durch eine photoelektrochemische Zelle einer elektrochemischen Zelle.

noch auf einem vergleichsweise sehr niedrigen Entwicklungsniveau befinden, weshalb die Systeme mit einem TRL von 2 bewertet werden. Aktuellere Veröffentlichungen konnten für die Systemanalyse nicht herangezogen werden, da sie nicht über hinreichend detaillierte Materialbilanzen verfügen.

4.4.5.5 Produktion via Künstliche Photosynthese – hybrid (teilintegriert)

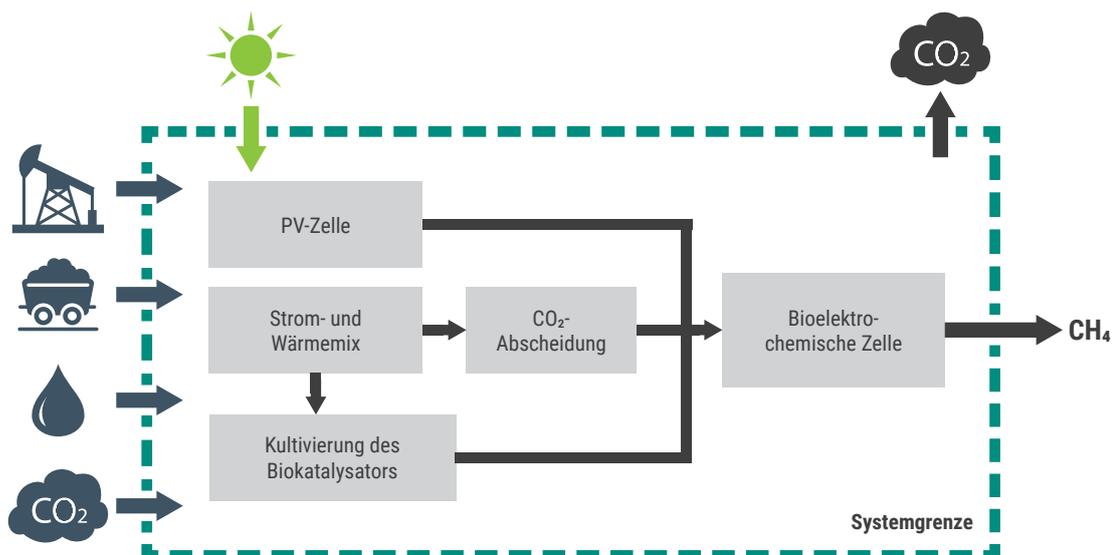


Abbildung 30: Systemgrenzen der Methanproduktion via einer teilintegrierten, hybriden Künstlichen Photosynthese durch Kopplung einer PV-Anlage mit einer bioelektrochemischen Zelle.

Für die betrachteten teilintegrierten Varianten der hybriden Künstlichen Photosynthese besteht das Produktsystem aus einer PV-Anlage als Elektrizitätsquelle sowie einer bioelektrochemischen Zelle, innerhalb derer sowohl die Hell- als auch Dunkelreaktion stattfinden. Sie setzt sich zusammen aus Anode, Kathode und Biokatalysator. Der Reaktor wird im Batch-Verfahren betrieben.

Um die Auswirkungen des Kathodenmaterials auf die Umweltwirkungen zeigen zu können, werden zwei Varianten betrachtet, die sich in ihrem Kathodenmaterial (Platin und Nickel) unterscheiden. Der Vergleich erscheint notwendig, dass sich beide Metalle sowohl bei der Verfügbarkeit als auch den mit der Förderung verbundenen Umweltwirkungen stark unterscheiden. Die Reserven für Nickel werden aktuell als ca. 1000 mal höher eingeschätzt als für Platin (BGR 2016, 2017) und der Umweltaufwand der Förderung liegt für Letzteres um mehrere Größenordnung höher als für Nickel (Mortert und Bringezu 2019). Als Anodenmaterial kommt in beiden Fällen Platin zum Einsatz. Bei dem Biokatalysator handelt es sich um den Organismus *M. Bakeri*. Für beide Varianten konnte im Labormaßstab eine Solar-to-Methan Effizienz von 3 % über 7 Tage demonstriert werden, weshalb die Technologie mit einem TRL von 3 – 4 bewertet wird.

Zusätzlich zur rein technischen Variante, müssen neben dem Materialaufwand für den Zellaufbau ebenfalls der Bedarf an Mineralien (z. B. Kalium, Magnesium oder Natrium) sowohl für die in der Bakterienzüchtung eingesetzte Nährlösung als auch für den in der bioelektrochemischen Zelle eingesetzten Elektrolyten betrachtet werden. Die Modelldaten für das System stammen aus (Nichols *et al.* 2015). Im Gegensatz zur technischen Variante spielt der Material- und Wasserbedarf des Elektrolyten eine größere Rolle. Bei

den aktuellen Mineralienkonzentrationen und Methanausbeuten werden ca. 700 Liter Wasser pro Kilogramm CH₄ benötigt, welche anschließend wieder aufgereinigt werden müssen (Zhang und Tremblay 2017).

4.4.5.6 Produktion via Künstliche Photosynthese – hybrid (integriert)

Die Modellierung der integrierten Variante der hybriden Künstlichen Photosynthese basiert auf (Nichols *et al.* 2015). Das betrachtete System besteht aus einer bioelektrochemischen Zelle, die sich aus Photoanode (TiO₂-basiert) und -kathode (InP) sowie einem Biokatalysator (*M. Bakeri*) zusammensetzt. Analog zur technischen, integrierten Variante finden somit alle relevanten Prozesse der Künstlichen Photosynthese räumlich konzentriert statt. Über einen Zeitraum von drei Tagen konnte eine Solar-to-Methan Effizienz von 0,1 % demonstriert werden, weshalb das System mit einem TRL von 3 bewertet wird.

Neben dem Materialbedarf für die Zellkomponenten wird ebenfalls der Materialbedarf für die Bakterienzüchtung sowie für den im Batchverfahren eingesetzten Elektrolyten berücksichtigt. Aufgrund einer geringeren Ausbeute im Vergleich zur teilintegrierten Variante werden ca. 4.000 Liter Wasser für die Produktion von 1 kg Methan benötigt, welche am Ende eines Batchdurchlaufes aufbereitet werden müssen. Die Modellierung der integrierten Variante der hybriden Künstlichen Photosynthese basiert ebenfalls auf (Nichols *et al.* 2015).

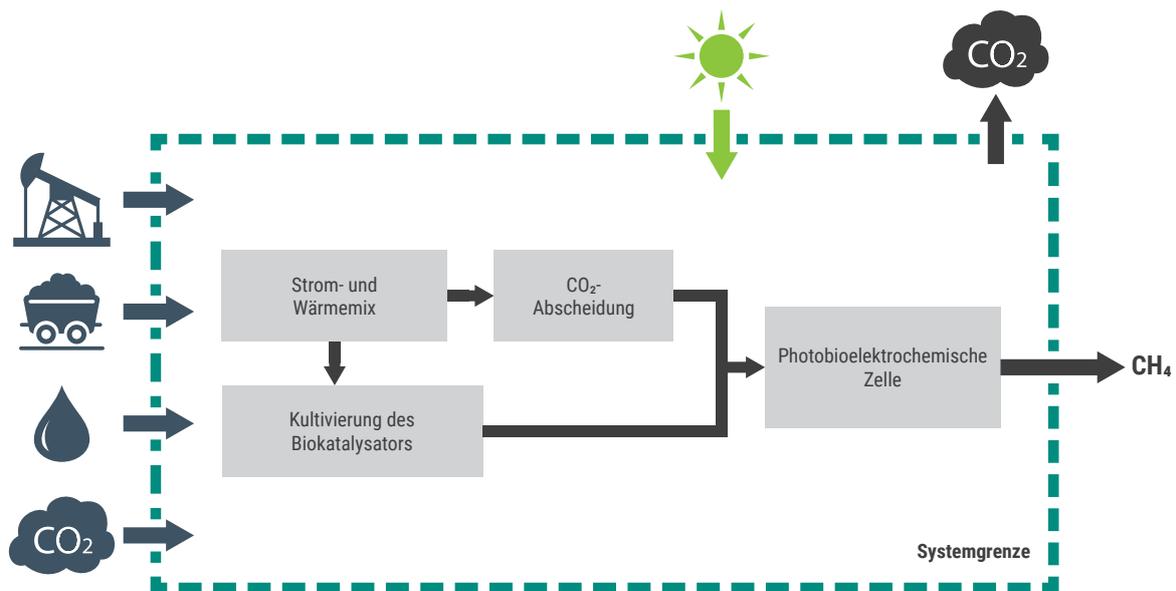


Abbildung 31: Systemgrenzen der Methanproduktion via einer integrierten, hybriden Künstlichen Photosynthese durch eine photobioelektrochemische Zelle.

4.4.6 Szenarioanalyse

Aufgrund von Skalierungseffekten und Prozessoptimierungen würde der alleinige Vergleich von Technologien im frühen Entwicklungsstadium mit etablierten Technologien und solchen, die sich nahe der Marktreife befinden, die späteren Umweltwirkungen der neuen Technologien über- und somit ihr eigentliches Potenzial unterschätzen. Die aktuell erforschten Systeme der Künstlichen Photosynthese befinden sich noch auf einem vergleichsweise niedrigen Entwicklungslevel und aktuelle Forschungsarbeiten zielten bisher kaum auf eine Hochskalierung der Systeme und eine Steigerung, z. B. von der Materialeffizienz, ab (Nitopi *et al.* 2019). Aus diesem Grund sollen mit Hilfe von Szenarien mögliche Entwicklung in Richtung einer Marktreife skizziert werden, sowohl für die Prozesse der Künstlichen Photosynthese als auch für die Mid-TRL Prozesse. Dafür wurden auf Basis der Analysen für den Status quo diejenigen Faktoren identifiziert, die einen signifikanten Einfluss auf die Umweltwirkungen haben. Anschließend wurden Annahmen für deren weitere Entwicklungen getroffen. Die genannten Zeiträume dienen dabei lediglich dazu, die Szenarien mit der Entwicklung einiger der systemübergreifenden Prozesse (z. B. dem Strommix) zu verknüpfen. Die Annahmen für die zukünftige Entwicklung der Parameter orientieren sich an Literaturwerten, Expertenbefragungen oder Zielgrößen, die im Vergleich mit etablierten Technologien sinnvoll erscheinen, um wettbewerbsfähig werden zu können (z. B. die Lebensdauer). Die angenommenen Entwicklungen stellen dabei explizit keine Prognose oder Abschätzung dar. Sie dienen zum einen dazu, mögliche Entwicklungen darzustellen und zum anderen um festzustellen, wie hoch die Umweltwirkungen der untersuchten Technologien wären im Vergleich zu denen marktreifer Technologien, wenn die relevanten Systemparameter in der gleichen Größenordnung liegen.

Die Hintergrund- und Mid-TRL Benchmarkprozesse werden analog dazu ebenfalls angepasst. Konkret werden der verwendete Strommix und Wärmemix, der Energiebedarf der H₂-Produktion, die Lebensdauer der Elektrolyseanlage sowie der Materialeinsatz zur Produktion eines Elektrolysestacks variiert. Für den Strommix wird angenommen, dass sich die THG-Emissionen entsprechend der zum Zeitpunkt der Analyse bestehenden gesetzlichen Vorgaben⁷ (BMWI 2017) entwickeln. Für den Wärmemix wurde angenommen, dass sich dieser erst nach 2030 grundlegend verändert und die erforderliche Niedertemperaturwärme zur

CO₂-Abscheidung im Jahr 2050 strombasiert erfolgt (Fraunhofer IWES/IBP 2017; UBA 2019). Weiterhin wird angenommen, dass die PEM-Elektrolyse im Jahr 2030 die Marktreife erreicht hat. Die Daten für die Steigerung von Systemwirkungsgrad und Lebensdauer der Elektrolyse stammen aus (NOW GmbH 2018). Zusätzlich wurde der Materialeinsatz der Elektrolyse gemäß (Bareiß *et al.* 2019) modifiziert, um eine Steigerung der Materialeffizienz darzustellen. Die angenommenen Werte befinden sich in Tabelle 6.

Basierend auf den Analysen für den Status quo wurden für die Systeme der Künstlichen Photosynthese vor allem die Lebensdauer aber auch der Materialeinsatz für die Elektroden und den Katalysator als entscheidend für die resultierenden Umweltwirkungen identifiziert. Für die Materialeffizienz der technischen Systeme ist die Stromdichte bezogen auf die elektroaktive Fläche des Katalysators für die CO₂-Reduktion ein weiterer wichtiger Einflussfaktor. Sie ist bestimmend für die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion und wird unter anderem durch die Massendiffusion und die Effektivität der katalytischen Reaktion bestimmt. Eine Steigerung der Stromdichte bei gleichbleibender Produktionsmenge führt somit zu einem reduzierten Einsatz an Katalysatormaterialien. Die vorliegenden Stromdichten im Status quo erfordern eine große Katalysatoroberfläche und somit große Mengen des Katalysatormaterials, dessen Gewinnung und Verarbeitung mit hohen Umweltwirkungen verbunden ist. Mit fortschreitender Entwicklung und der Orientierung der Forschung hin zu angewandten Systemen sind deutliche Fortschritte für die Stromdichten und damit eine Verringerung des Katalysatoreinsatzes denkbar. Erreicht werden könnte dies beispielsweise durch verbesserte Reaktionsbedingungen oder nanostrukturierte Oberflächen. Für die untersuchten Systeme der Künstlichen Photosynthese wurden Werte für die Stromdichte zwischen 2 – 16 mA/cm² angegeben. In rein elektrochemischen CO₂-Elektrolysesystemen konnten bereits deutlich höhere Stromdichten von bis zu 600 mA/cm² für CO (Liu *et al.* 2018) oder 1200 mA/cm² für gemischte C₂-Produkte erreicht werden (García de Arquer *et al.* 2020). Für die Mid-TRL Stufe wird deshalb in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von (Nørskov *et al.* 2019) eine Steigerung der Stromdichte auf 1000 mA/cm² und für die High-TRL Stufe von 2000 mA/cm² angenommen.⁸ Letzteres entspricht einer Stromdichte, die bei der PEM-Elektrolyse erreicht werden kann (Nørskov *et al.* 2019). Dabei ist zu beachten, dass bei der Künstlichen Photosynthese im Gegen-

Tabelle 6: Parameterentwicklung für das Hintergrundsystem und die Mid-TRL Benchmarkprozesse; *im Vergleich zu dem Wert von 1990.

Prozess	Status quo	2030/High TRL	2050
Strommix (GWI 100)	0,44 kg CO ₂ -Äq/kWh	0,24 kg CO ₂ -Äq/kWh (-65 %*)	0,04 kg CO ₂ -Äq/kWh (-95%*) %*)
Elektrizitätsbedarf H₂-Produktion	55 kWh/kg H ₂	52 kWh/kg H ₂	49 kWh/kg H ₂
Lebensdauer Elektrolysestack	50.000 h	90.000 h	125.000 h

⁷ THG-Reduktion pro kWh um 65 % (2030) und 95 % (2050) im Vergleich zum Jahr 1990

⁸ Als Referenzfläche dient die elektroaktive Katalysatoroberfläche, welche je nach geometrischer Struktur deutlich größer sein kann als die eigentliche Absorberfläche.

Tabelle 7: Parameterentwicklung für die Systeme der Künstlichen Photosynthese (STH/STC = Solar to Hydrogen/Chemical).

Prozess	Status quo	2030/Mid TRL	2050/High TRL
STH-Effizienz	19 %	22.7 % (Cheng et al. 2018)	38 % (Prajapati und Singh 2019)
STC-Effizienz nicht-integriert	2 – 3 %	10 %	30 %
STC-Effizienz (integriert)	0,03 % bis 0,1 %	1 %	10 %
Lebensdauer (Photo-)elektrochemische Zelle	2 – 20 h	10.000 h	100.000 h
Stromdichte (bezogen auf elektrochemisch aktive Fläche)	2 – 16 mA/cm ²	1.000 mA/cm ²	2.000 mA/cm ²
Mineralienbedarf hybride Systeme	100 %	75 %	10 %

satz zu elektrochemischen Zellen der maximale Energieinput pro geometrischer Oberfläche des Absorbers exogen durch die Sonnenstrahlung (in Deutschland: 10-15 mA/cm²) vorgegeben ist. Aus diesem Grund wurde als Vereinfachung angenommen, dass statt einer Steigerung der Leistung bei gleicher Absorberoberfläche die Katalysatormenge und somit die elektrochemisch aktive Oberfläche bei gleicher Leistung entsprechend reduziert wird, um höhere Stromdichten zu erreichen. Eine Variation der Oberflächenstruktur als zusätzliche Maßnahme zur Steigerung der aktiven Oberfläche wurde dabei nicht vorgenommen.

Für die hybriden Systeme wird angenommen, dass sich sowohl der Mineralienbedarf für die Züchtung der Bakterien als auch für den Elektrolyten zukünftig reduziert werden kann. Beispielsweise durch Recycling des Elektrolyten oder Prozessoptimierungen. Im Gegensatz zur Stromdichte in technischen Systemen konnten keine Vergleichswerte identifiziert werden, die auf eine Reduktion um mehrere Größenordnungen schließen lassen. Deshalb wird als Maximalwert eine Reduktion auf 10 % des ursprünglichen Einsatzes für die High-TRL Stufe gewählt.

Zusätzlich zu den genannten Faktoren hat der Zellwirkungsgrad, bzw. die STH und STC-Effizienzen, einen signifikanten Einfluss auf den Ressourcenbedarf der Systeme. Deshalb wurden diese Werte ebenfalls angepasst. Für die integrierten H₂-Produktion wurden theoretisch mögliche Grenzwerte aus der Literatur herangezogen, wobei sich der Wert für 2050 auf eine Zelle mit zusätzlich erhöhter Anzahl an Bandlücken bezieht. Für die Produktion von Methan wurde eine Steigerung um jeweils eine Größenordnung zwischen 2020 und 2030 sowie 2030 und 2050 (integrierte Systeme), bzw. eine Steigerung auf 10 % in (Mid-TRL) und 30 % (High-TRL) (nicht-integrierte Systeme) angenommen (Tabelle 7).

4.5 Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der LCAs für die unterschiedlichen Produktsysteme, Produkte und Szenarien dargestellt. Im ersten Teil werden die Ergebnisse zur Produktion von H₂ für alle vier Fußabdrücke und Szenarien beschrieben und im zweiten Teil die Ergebnisse für die Methanproduktion. Da die beiden Subindikatoren der Materialfußabdruckes, RMI und TMR, stark miteinander korrelieren werden im Rahmen dieser Studie lediglich die Ergebnisse für den RMI dargestellt.

Wenn höhere Reifegrade für Technologien der Künstlichen Photosynthese erreicht werden, könnten THG-Emissionen und Rohstoffbedarf der H₂-Produktion deutlich reduziert werden.

4.5.1 Wasserstoff

4.5.1.1 Klimawirkung

Die Klimawirkung der untersuchten Produktsysteme, ausgedrückt durch den GWI 100, unterscheiden sich deutlich zwischen den einzelnen Herstellungsverfahren und Entwicklungsstufen (Abbildung 32).

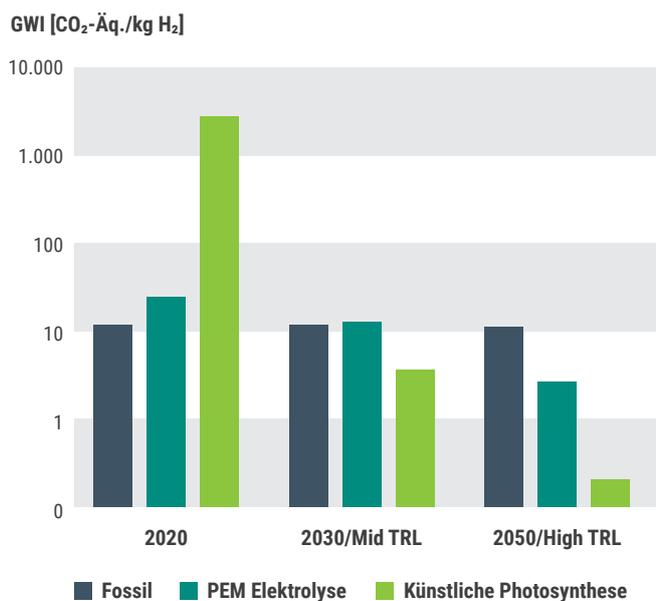


Abbildung 32: Klimawirkung verschiedener Technologien zur Wasserstoffproduktion; (GWI = Global Warming Impact, TRL = Technology Readiness Level).

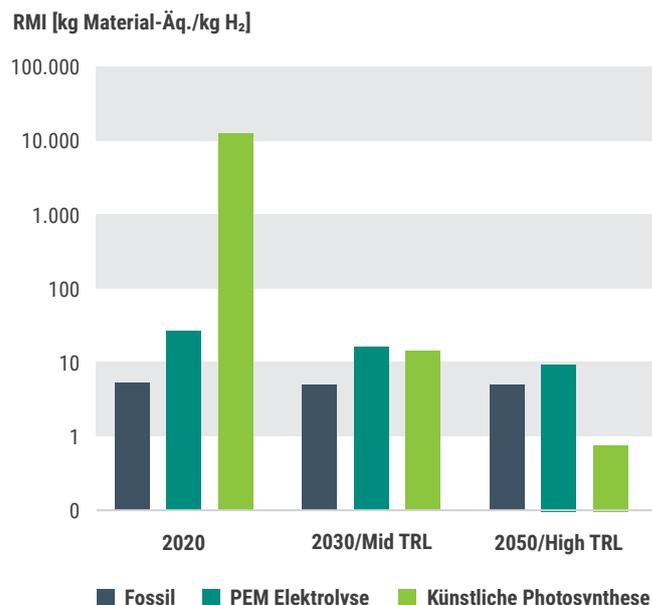


Abbildung 33: Rohstoffaufwand verschiedener Technologien zur Wasserstoffproduktion (RMI = Raw Material Input, TRL = Technology Readiness Level).

Im Status quo liegen die Werte für die Künstliche Photosynthese um mehrere Größenordnungen oberhalb denen des fossilen und Mid-TRL Benchmarks. Ersterer weist dabei den niedrigsten Wert auf. Weiterhin wird deutlich, dass die Klimawirkung der Künstlichen Photosynthese in den höheren Entwicklungsstufen deutlich unterhalb der Werte für die Benchmark-Technologien liegt. Die sehr hohen Werte im Status quo werden hauptsächlich durch Treibhausgasemissionen verursacht, die mit der Rohstoffförderung und -verarbeitung verbundenen sind. Mit Hilfe der angenommenen Steigerungen der Materialeffizienz und Lebensdauer lassen sich diese deutlich reduzieren. Bedingt durch die Entwicklung des Strommixes liegt Mid-TRL Benchmark erst 2050 unterhalb der Klimawirkung der fossilbasierten Synthese.

4.5.1.2 Rohstoffaufwand

Ähnlich wie im Falle der Klimawirkung liegt der mit der H₂-Produktion verbundene Rohstoffaufwand sowohl für den Mid-TRL Benchmark als auch die Künstliche Photosynthese oberhalb des Wertes für die fossilbasierte Produktion (Abbildung 33). Dies ist zum einen mit dem hohen Strombedarf und dem damit verbundenen Materialaufwand für die PEM-basierte Produktion und zum anderen dem hohen Materialbedarf der Laboranlagen für die Künstliche Photosynthese verbunden.

Durch eine deutliche Steigerung der Anlagenlebensdauer sowie einer Reduktion des Materialeinsatzes kann zukünftig ein niedrigerer Wert als für die fossil-basierte Variante erreicht werden. Dagegen weist die PEM-basierte Produktion auch im besten Fall noch einen höheren Materialaufwand auf als die fossile Variante.

4.5.1.3 Wasser und Landfußabdruck

Zur Berechnung des Wasser- und Landfußabdruckes wurden der lebenszyklusweite Wasserkonsum in Form von Evaporationsverlusten und die Inanspruchnahme von Flächen berechnet. Sowohl der Wasser- als auch der Landfußabdruck der Künstlichen Photosynthese weisen im Status quo deutlich höhere Werte auf als die fossile Referenztechnologie und die H₂-Produktion durch Elektrolyse. Für die Künstliche Photosynthese werden diese hauptsächlich indirekt durch Prozesse der

Zielkonflikte sind aktuell und auch bei einer zukünftigen Anwendung der Technologien wahrscheinlich. So steht die Reduktion der Klimawirkung tendenziell höheren Umweltbelastungen in anderen Wirkungskategorien, wie z. B. der Landnutzung, gegenüber.

Rohstoffförderung, -aufbereitung und Materialverarbeitung verursacht. Durch die angenommene Steigerung von Lebensdauer und Materialeffizienz können beide Fußabdrücke signifikant reduziert werden und im Falle des Wasserfußabdrucks potenziell unter den Werten der beiden Referenztechnologien

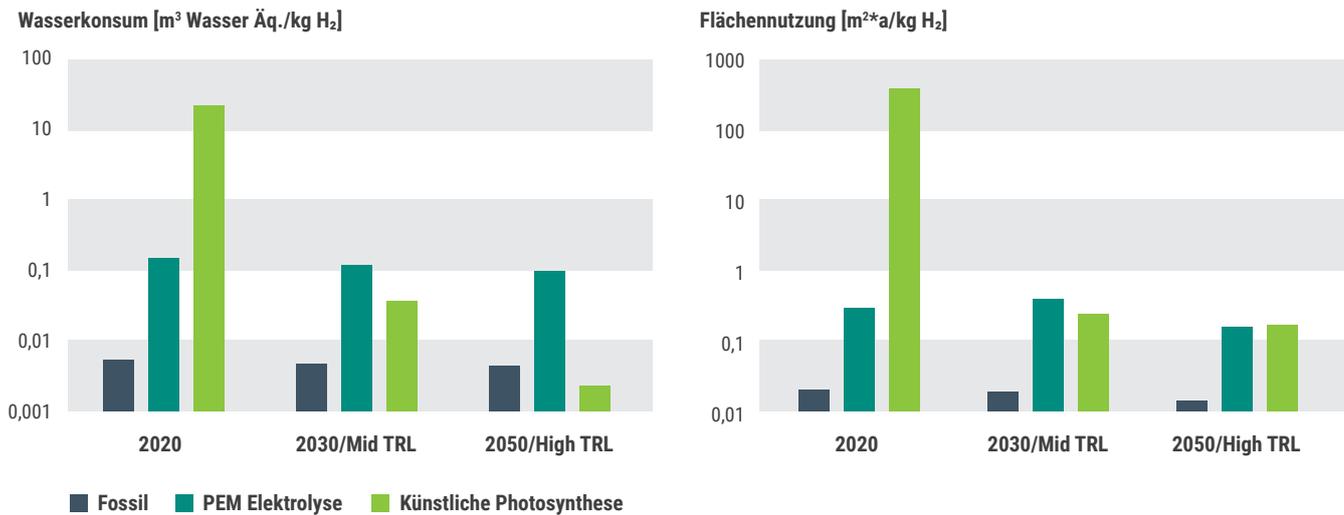


Abbildung 34: Wasserkonsum in Form von Evaporationsverlusten und Landnutzung entlang der gesamten Wertschöpfungskette durch verschiedene Technologien zur H₂-Produktion (TRL = Technology Readiness Level).

liegen. Für den Landfußabdruck kann davon ausgegangen werden, dass dieser dauerhaft über dem Wert der fossilen Referenz liegen wird, da die Förderung von Erdgas in Verbindung mit einer Dampfreformierung sehr flächenextensiv ist.

Es ist zu beachten, dass die Ergebnisse dieser beiden Fußabdrücke lediglich die grundsätzlichen Verhältnisse aufzeigen. Da insbesondere für den Wasserfußabdruck ein signifikanter Anteil der Umweltwirkungen in der Lieferkette verursacht wird, unterliegen die Ergebnisse neben den technologischen auch regionalen Unsicherheiten. Gleichzeitig konnte aufgrund des niedrigen TRL für Technologien der Künstlichen Photosynthese zum aktuellen Zeitpunkt kein konkreter und regionalisierter Aufbau der zukünftigen Lieferkette abgeschätzt werden. Aus diesem Grund wurde mit globalen Durchschnittswerten gerechnet. Der Nutzen, bzw. die Knappheit eines m³ Wassers oder eines m² Fläche unterscheiden sich allerdings teils deutlich, je nachdem welche Region betrachtet wird. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn bisher anderweitig genutzte Landflächen transformiert werden. Falls die Technologien der Künstlichen Photosynthese zukünftig an internationalen Standorten eingesetzt werden, um Wasserstoff für den deutschen Markt zu produzieren, ist eine regionalisierte Betrachtung erforderlich, um die Nachhaltigkeit standortspezifisch einschätzen zu können.

4.5.1.4 Beitragsanalyse für Klimawirkung und Rohstoffaufwand

In einer Beitragsanalyse werden Beiträge einzelner Prozesse auf die Umweltwirkungen eines Produktsystems analysiert. Dadurch kann das Verständnis für die Haupttreiber der Umweltwirkungen sowie deren Entwicklung erhöht werden. In

Abbildung 35 sind die Beiträge einzelner Komponenten und Prozesse auf die Umweltwirkungen für das beschriebene Produktsystem zur Produktion von Wasserstoff mittels Künstlicher Photosynthese dargestellt. Ein Montagesystem ist aufgrund der sehr geringen Lebensdauer von wenigen Stunden im Status quo nicht enthalten, da es die Ergebnisse stark verzerren würde. Für die Systeme mit längeren Lebensdauern wurde es hingegen berücksichtigt.

Haupteinfluss auf den Materialfußabdruck haben demnach der Halbleiter in allen angenommenen Entwicklungsschritten sowie das Montagesystem für die Mid- und High-TRL Entwicklungsschritte. Im Status quo hat die Kathode ebenfalls einen signifikanten Anteil, der allerdings bedingt durch eine gesteigerte Lebensdauer und höhere Materialeffizienzen in den weiteren Szenarien nur noch Marginal (< 1 %) ist. Der Materialbedarf der Anode trägt weder im Status quo noch in den weiteren Szenarien mit einem signifikanten Anteil zum Materialfußabdruck bei. Der Anteil des zur Herstellung der Zelle benötigten Energiebedarfs ist ebenfalls vergleichsweise gering.

Für den Klimafußabdruck ergibt sich ein anderes Bild. Während im Status quo der Energiebedarf zur Produktion der Zelle mit 67 % den höchsten Anteil hat, ist dieser mit 8 bzw. 5 % in den weiteren Szenarien deutlich geringer. Neben der Veränderung der Parameter im Vordergrundsystem ist dieser Rückgang ebenfalls auf den veränderten Strommix zurückzuführen. Die Reduzierung des Emissionsfaktors des Strommixes hat dementsprechend einen indirekten Einfluss auf die Klimawirkung der H₂-Produktion. Der Materialbedarf für die Komponenten hat insgesamt nur im Status quo und nur für den Halbleiter einen nennenswerten Einfluss auf den Klimafußabdruck. Durch den sinkenden Materialbedarf für die Komponenten in Verbindung mit einer gesteigerten Lebensdauer hat das Montagesystem für das Mid- und High-TRL Szenario mit

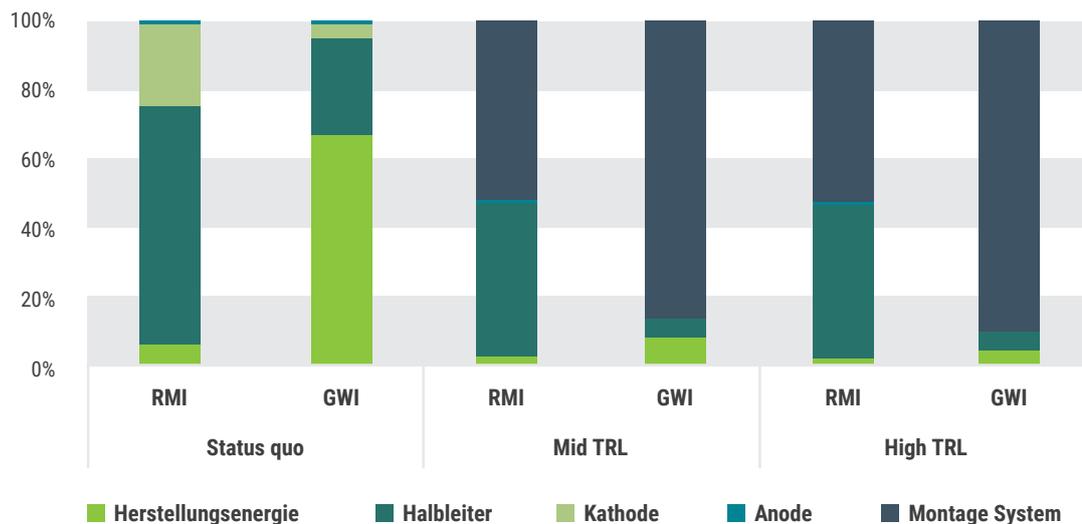


Abbildung 35: Darstellung der Anteile einzelner Komponenten am gesamten Material- (RMI = Raw Material Input) und Klimafußabdruck (GW I = Global Warming Impact) für die Produktion von H_2 mittels Künstlicher Photosynthese. (TRL = Technology Readiness Level).

86 und 90 % größten Anteil am Klimafußabdruck, was unter anderem durch die Produktion des benötigten Aluminiums und Zements verursacht wird.

Die Beitragsanalyse spiegelt somit wider, wie durch die Steigerung der Lebensdauer und der Materialeffizienz der Einfluss von speziellen Metallen für die Produktion der Photoelektrochemischen Zelle sukzessive abnimmt. Je höher der TRL, desto mehr überwiegen die Anteile von Komponenten, die zur Installation der Systeme in vergleichsweise großen Mengen benötigt werden und aus preiswerteren Materialien bestehen. Nichtsdestotrotz hat das verwendete Halbleiterelement und dessen Produktionsprozesse einen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis. Weiterhin stellt der in der Lieferkette verwendete Strommix ebenfalls einen nennenswerten Faktor für die Umweltbilanz der betrachteten Photoelektrochemischen Zellen dar.

4.5.2 Methan

Im Folgenden werden die Ergebnisse für die Routen zur Produktion von Methan dargestellt. In der Analyse wurden die folgenden Varianten untersucht⁹:

- › **Fossile Route:** Förderung und Aufbereitung von Erdgas
- › **CCU Route, Mid-TRL Benchmark:** Sabatier Reaktion unter Nutzung von CO_2 aus einer Punktquelle
- › **Hybride Künstliche Photosynthese:** zwei teilintegrierte Varianten mit unterschiedlichen Katalysatoren und eine vollintegrierte Variante
- › **Technische Künstliche Photosynthese:** eine teilintegrierte Variante und zwei vollintegrierte Varianten mit unterschiedlichen Katalysatoren

⁹ Eine nähere Beschreibung findet sich im Kapitel 4.4.5.

4.5.2.1 Klimawirkung

Die Klimawirkung der untersuchten Produktsysteme zur Methanproduktion unterscheiden sich deutlich zwischen den einzelnen Herstellungsverfahren und Entwicklungsstufen (Abbildung 36). Im Status quo liegen die Werte für die unterschiedlichen Technologien der Künstlichen Photosynthese um mehrere Größenordnungen über denen des fossilen und Mid-TRL Benchmarks. Einzige Ausnahme stellt die Produktion in einem hybriden, nickelbasierten System dar, dessen Klimawirkung bereits im Status quo unterhalb des Wertes für die CCU Referenztechnologie liegt. Ein Grund für das gute Abschneiden könnte sein, für diese Route keine Daten zur Anode vorlagen und somit auch keine Materialflüsse hierfür berechnet werden konnten. Weder für die technische Route noch für die hybride Route schneiden die teilintegrierten Varianten grundsätzlich besser ab als die integrierten Varianten. Ausschlaggebender Punkt ist die Art und Menge der eingesetzten Materialien.

Obwohl bis zum Jahr 2030, bzw. bis zur Entwicklung auf ein mittleres TRL Niveau deutliche Reduktionen erreicht werden können, weist der fossilbasierte Prozess nach wie vor den niedrigsten Wert auf. Der modellierte CCU Prozess weist durchgängig eine bessere Klimabilanz auf als ein Großteil der Prozesse der Künstlichen Photosynthese auf. Im High-TRL Szenario liegt lediglich die technisch integrierte Variante auf Graphenbasis unterhalb des Wertes für den CCU Prozess. Insgesamt liegen selbst im High-TRL Szenario vier von sieben Prozessen unterhalb des fossilen Referenzwertes. Zwei der drei hybriden Varianten (teilintegriert auf Platinbasis und integriert) und der technisch-teilintegrierte Prozess liegen auch im Jahr 2050 noch teils deutlich oberhalb des fossilen Benchmarks. Gründe hierfür sind unterschiedlicher Natur und werden in Abschnitt 4.5.2.4 näher beschrieben. Die negativen Werte zeigen dabei,

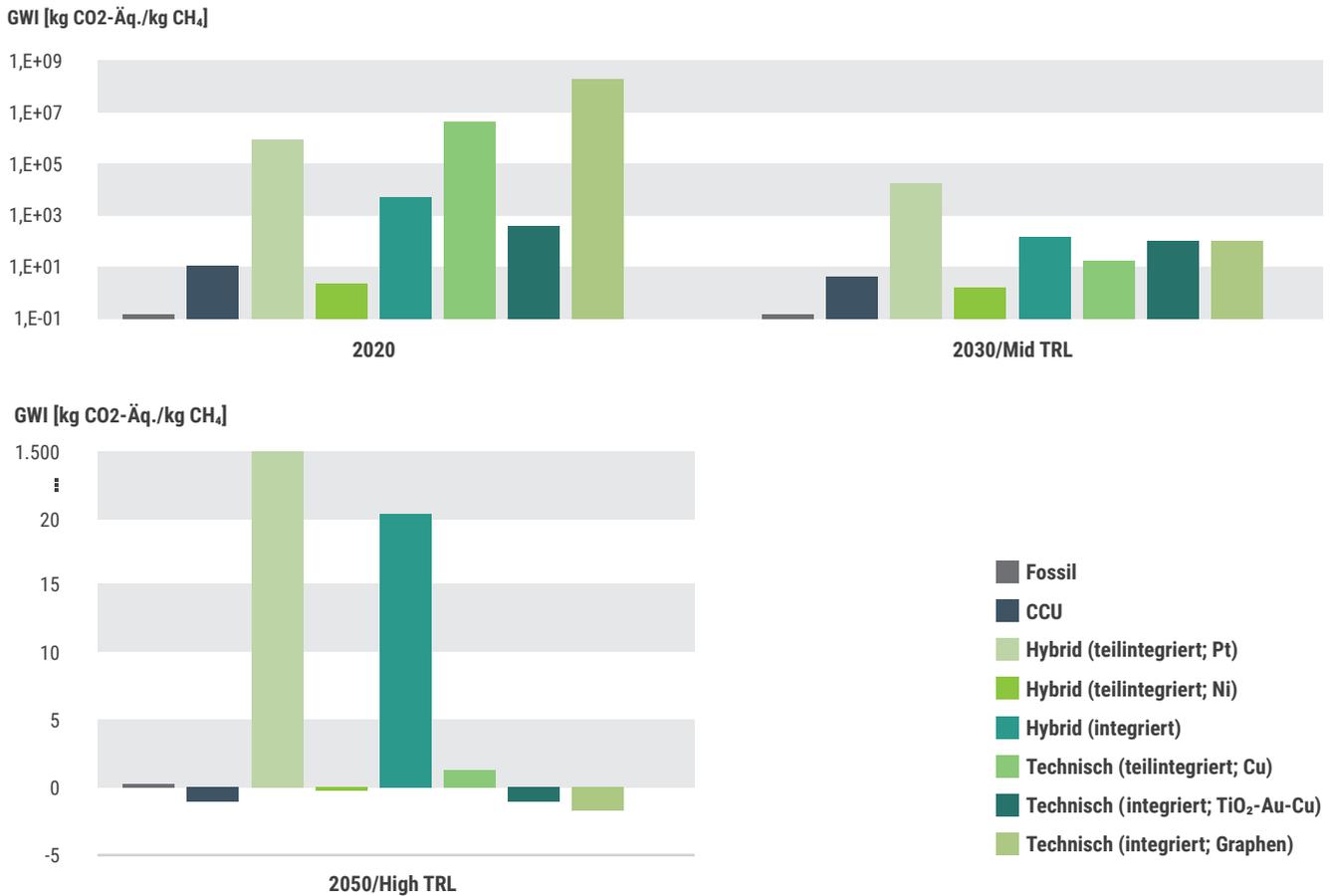


Abbildung 36: Klimawirkung verschiedener Technologien zur Methanproduktion. Oben: Darstellung der Ergebnisse für 2020 und 2030 mit logarithmischer Skalierung; Unten: Darstellung der Ergebnisse für 2050 mit linearer Skalierung, da hier negative Werte für den GWI erreicht werden können. (GWI = Global Warming Impact; CCU = Carbon Capture and Utilization; TRL = Technology Readiness Level).

dass während der Herstellungsphase insgesamt mehr CO₂ sequestriert als emittiert wird. Dies bedeutet allerdings keine langfristige Speicherung, bzw. keine Funktion des Methans als Kohlenstoffsenke, da das gespeicherte CO₂ in der Nutzungsphase erneut emittiert wird.

4.5.2.2 Rohstoffaufwand

Die Ergebnisse für den Rohstoffaufwand, zeigen die Unterschiede zwischen den Herstellungsverfahren und Entwicklungsstufen in Bezug auf den benötigten Materialaufwand (Abbildung 37). Im Status quo liegen die Werte für die unterschiedlichen Technologien der Künstlichen Photosynthese, mit Ausnahme der hybriden, nickelbasierten Variante, um mehrere Größenordnungen über denen des fossilen und Mid-TRL Benchmarks. Ersterer weist dabei den niedrigsten Wert auf. Auch für hohe TRL liegen nur die integrierten Varianten der technischen Künstlichen Photosynthese sowie die hybride, nickelbasierte Variante unterhalb der Werte für die CCU Technologie. Insgesamt kann unter den getroffenen Annahmen auch im High TRL Szenario keine der analysierten Technologien

Die untersuchten Technologien der Künstlichen Photosynthese zur Produktion von Methan zeigen in den betrachteten Wirkungskategorien kein oder nur ein geringes Verbesserungspotenzial zu bereits bestehenden, CO₂-basierten Technologien mit höherem Reifegrad auf.

en einen niedrigeren Rohstoffaufwand erreichen als die fossilbasierte Produktion von Methan. Während im Status quo die hybriden Varianten deutlich niedrigere Materialaufwendungen aufweisen als die technischen Varianten, weisen letztere ein größeres Reduktionspotenzial auf. Im Jahr 2050 liegen die hybriden Varianten folglich teils deutlich oberhalb der Werte für die technischen Varianten.

RMI [kg Material-Äq./kg CH₄]

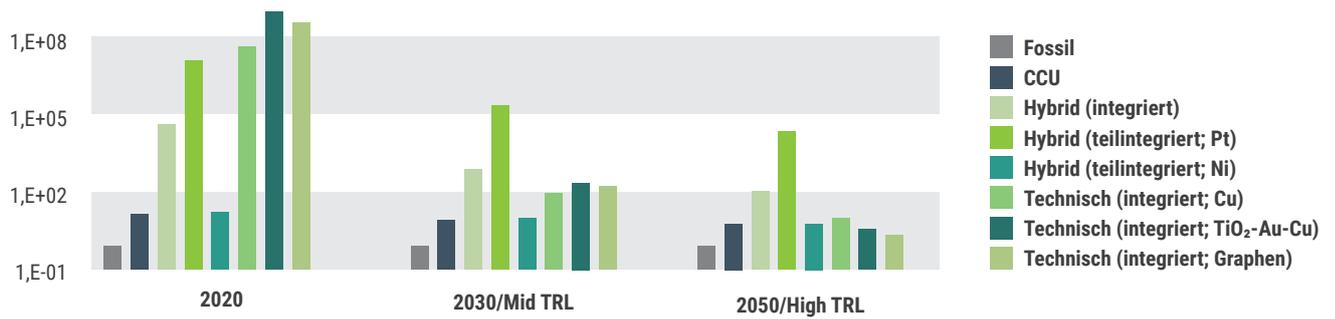


Abbildung 37: Rohstoffaufwand verschiedener Technologien zur Methanproduktion (RMI = Raw Material Input; TRL = Technology Readiness Level).

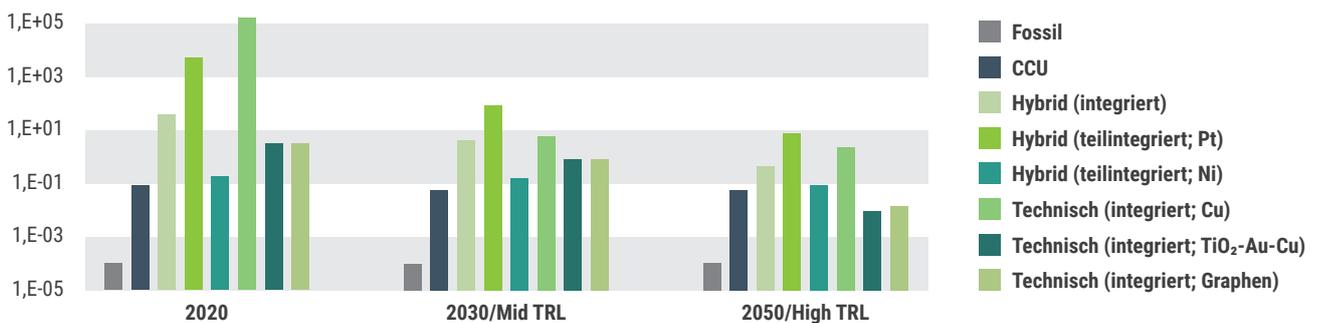
4.5.2.3 Wasser- und Landfußabdruck

Analog zu den Ergebnissen des Klima- und Materialfußabdruckes weisen sowohl der Wasser- als auch der Landfußabdruck der Künstlichen Photosynthese deutlich höhere Werte auf als die fossile Referenztechnologie und der Mid-TRL Benchmark (Abbildung 38). Zusätzlich unterscheiden sich die einzelnen Technologieoptionen stark untereinander, je nachdem welche Materialien in welcher Menge eingesetzt werden. Während für die technisch integrierten Varianten im High TRL-Szenario für beide Fußabdrücke ein niedrigerer Wert als für den Mid-TRL Benchmark, also die CCU-Route erreicht wird, weist keine der ansonsten betrachteten Technologien einen niedrigeren Wert auf als die fossile Referenz. Es kann also angenommen werden, dass auch bei einer Umsetzung der angenommenen Entwicklungsschritte eine CO₂-basierte Produktion von Methan

Analog zur Produktion von H₂ sind auch für die untersuchten Produktionsrouten für CH₄ Zielkonflikte Wahrscheinlich. Der reduzierten Klimawirkung stehen in allen Fällen ein erhöhter Wasser- und Landbedarf gegenüber.

im Bereich der Wasser- und Landnutzung höhere Umweltwirkungen als die Förderung und Aufbereitung von fossilem Methan verursacht, unabhängig von der gewählten Produktionstechnologie.

Landnutzung [m²*a/kg CH₄]



Wasserkonsum [m³ Wasser-Äq./kg CH₄]

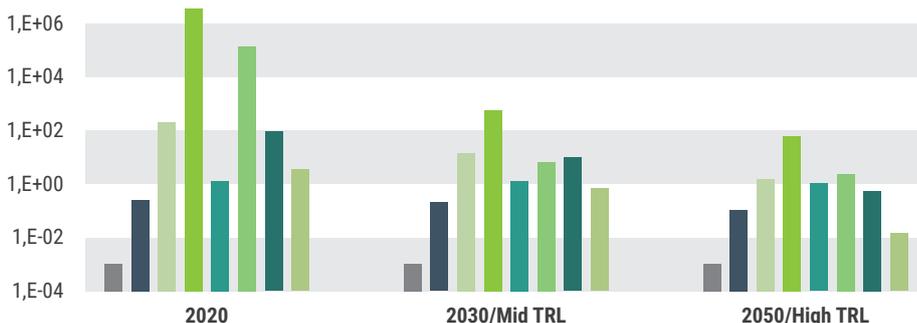


Abbildung 38: Wasserverbrauch durch Evaporationsverluste (oben) und Landnutzung durch Flächenbelegung (unten) entlang der gesamten Wertschöpfungskette von verschiedenen Technologien zur CH₄-Produktion (TRL = Technology Readiness Level).

4.5.2.4 Beitragsanalyse für Klimawirkung und Rohstoffaufwand

Die Ergebnisse der Beitragsanalyse für die teilintegrierte CH₄-Produktion sind in Abbildung 39 dargestellt. Die platinbasierte Variante wurde dabei nicht berücksichtigt, aufgrund der gezeigten, deutlich höheren Umweltwirkungen, welche eindeutig auf den hohen Platineinsatz von 33 kg Platin (Status quo) und 6 g (High-TRL) pro kg CH₄ zurückzuführen sind. Im Falle der rein technischen CH₄-Produktion wird deutlich, dass der Bedarf an Titan zur Herstellung der Anode sowohl bei dem Material- als auch für den Klimafußabdruck im Status quo nahezu die gesamten Umweltwirkungen verursacht (>98 %). In den weiteren Szenarien nimmt der Anteil des Materialbedarfs der PV-Zelle stetig zu und ist im High-TRL Szenario die Hauptkomponente (> 50 %) für beide Fußabdrücke. Der Bedarf an Kupfer als Katalysatormaterial hat weder für den Material- noch für den Klimafußabdruck einen nennenswerten Einfluss. Die CO₂-Abscheidung hat nur einen sehr geringen bis geringen Anteil am Materialfußabdruck und führt erst im High-TRL Szenario zu einer größeren Reduktion der Klimawirkung durch die Bindung des CO₂ in der hergestellten Chemikalie. Die Reduktion des Titaneinsatzes hat somit

im Status quo einen sehr großen Einfluss auf die Umweltwirkungen, während für höhere Entwicklungsstufen der Material- und Klimafußabdruck der PV-Zelle den größten Anteil hat. Der Energiewandlung kommt somit eine größer werdende Rolle zu.

Der derzeit sehr hohe Bedarf an Metallen oder Industriemineralien verhindert eine ökologisch sinnvolle Anwendung der analysierten Technologien der künstlichen Photosynthese, unabhängig vom Zielprodukt.

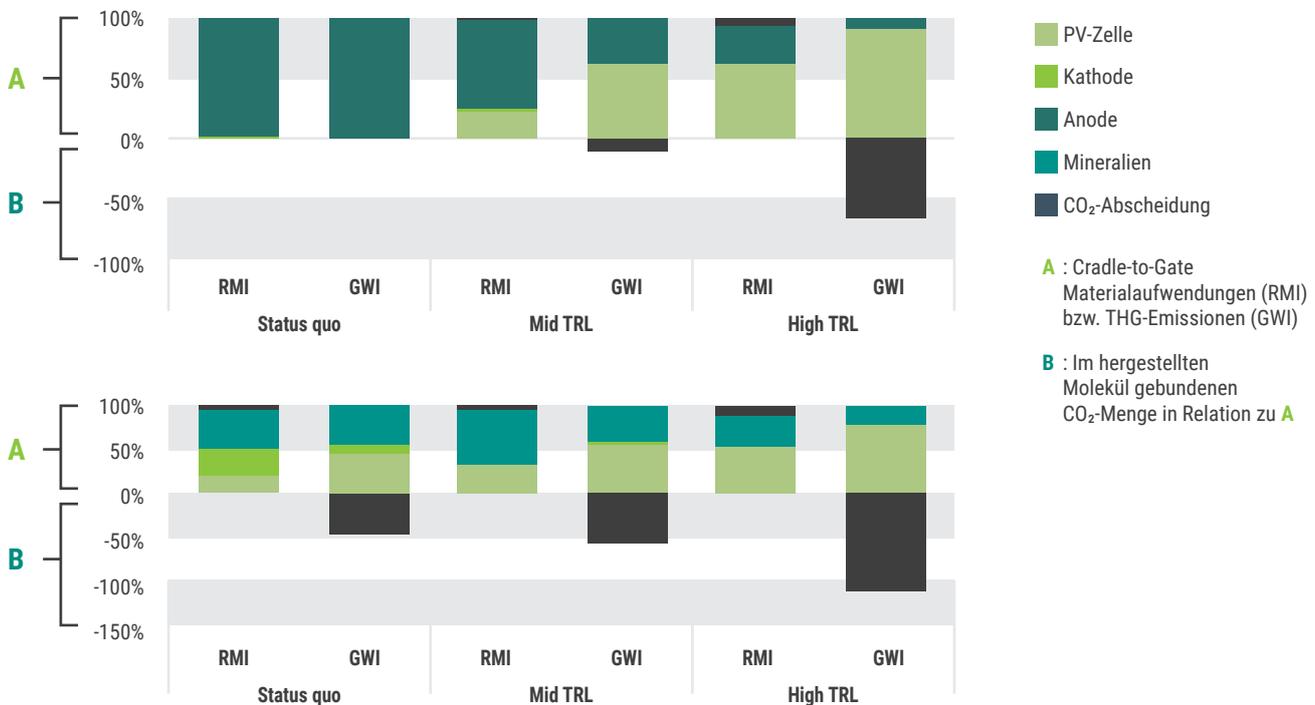


Abbildung 39: Darstellung der Anteile einzelner Komponenten am gesamten Material- und Klimafußabdruck für die Produktion von CH₄ durch teilintegrierte Systeme im Status quo und in den Szenarien. Der negative Teil der GWI-Balken stellt die Menge des im Produkt gebundenen CO₂ dar, relativ zu den gesamten CO₂-Emissionen des jeweiligen Prozesses. OBEN: technische Variante, UNTEN: hybride Variante. (GWI = Global Warming Impact, RMI = Raw Material Input; PV = Photovoltaic; TRL = Technology Readiness Level).

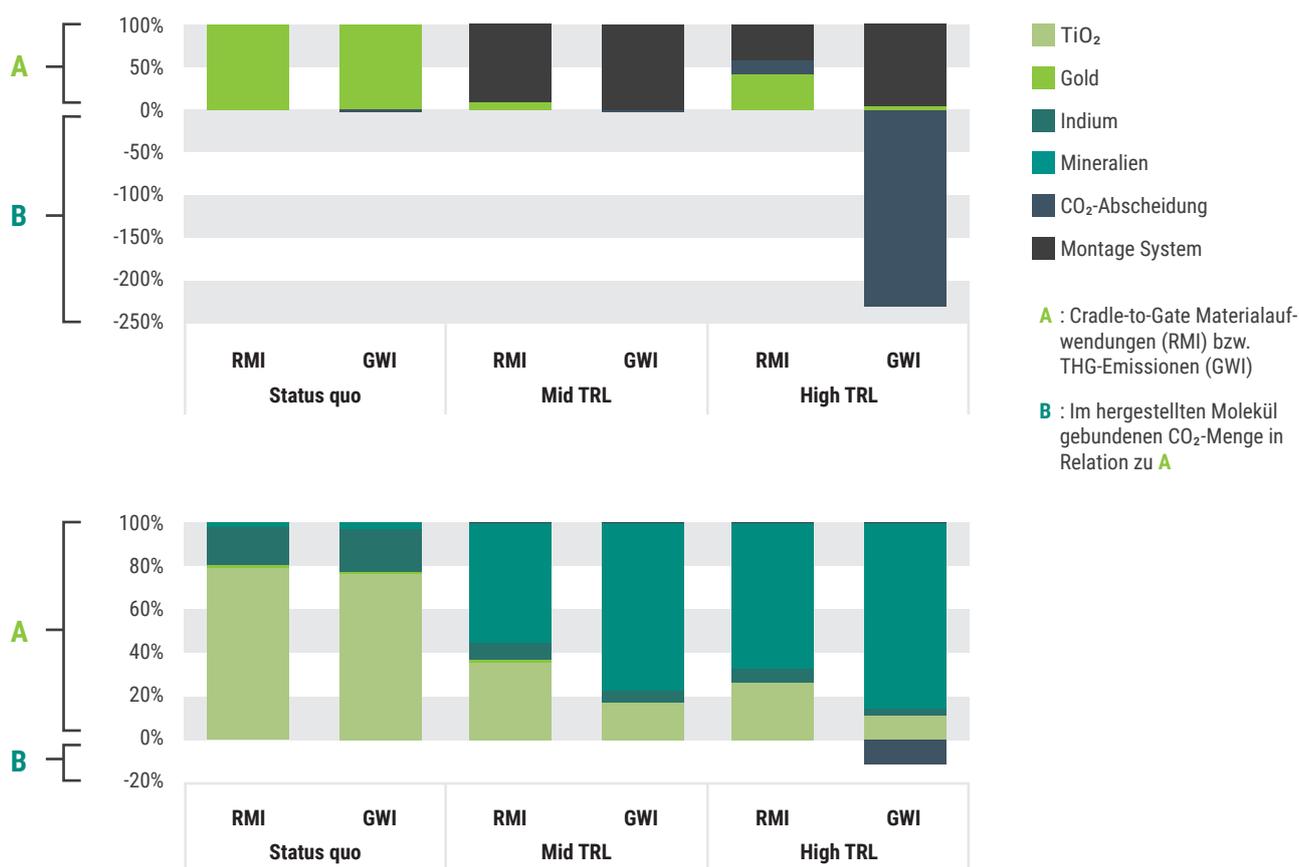


Abbildung 40: Darstellung der Anteile einzelner Komponenten am gesamten Material- und Klimafußabdruck für die Produktion von CH₄ durch integrierte Systeme im Status quo und in den Szenarien. Der negative Teil der GWI-Balken stellt die Menge des im Produkt gebundenen CO₂ dar, relativ zu den gesamten CO₂-Emissionen des jeweiligen Prozesses. OBEN: technische Variante, UNTEN: hybride Variante. (GWI = Global Warming Impact, RMI = Raw Material Input; PV = Photovoltaic; TRL = Technology Readiness Level).

Für das hybride System ergibt sich ein unterschiedliches Bild. Der Bedarf an Mineralien ist szenarioübergreifend der dominierende bzw. ein dominanter Treiber (High TRL) für den Materialfußabdruck. Gleichzeitig hat er einen großen, aber abnehmenden Anteil am Klimafußabdruck. Der Nickelbedarf für die Kathode hat hingegen nur im Status quo einen signifikanten Einfluss. Wie bei den rein technischen Systemen kommt der Energiewandlung mit fortschreitender Entwicklung ein immer größerer Anteil zu, sowohl für den Material- als auch für den Klimafußabdruck.

Im Gegensatz zum rein technischen System hat die negative Klimawirkung des als Kohlenstoffquelle verwendeten CO₂ bereits im Status quo einen relevanten Einfluss auf den Klimafußabdruck, der im High-TRL Szenario den Einfluss der Prozessemissionen überwiegt. Es ist zu beachten, dass für das hybride System keine Daten zur Anode vorlagen und somit auch keine Materialflüsse berechnet werden konnten. Die Betrachtung des technischen Systems zeigt allerdings, dass das Anodenmaterial einen großen Einfluss auf die resultierenden Umweltwirkungen haben kann. Deshalb werden die Umweltwirkungen des betrachteten hybriden Systems wahrscheinlich unterschätzt und sollten in zukünftigen Untersuchungen in jedem Fall mitbilanziert werden.

Die beiden analysierten, integrierten Systeme (technisch, TiO₂-Au-Cu-basiert; hybrid) (Abbildung 40) weisen nur in Teilen ein ähnliches Bild auf wie die teilintegrierten System. Der Anteil der für die Reaktion benötigten Metalle fällt im Status quo sehr groß aus und nimmt sukzessive ab. Gleichzeitig

steigt für das technische System der Anteil an Mineralien, die für die Installation der Anlagen benötigt werden, der allerdings bedingt durch die höheren STC Effizienzen im High-TRL Szenario zurückgeht. Die Bedeutung des Halbleiters TiO₂ hat für das technische System generell nur eine geringfügige Bedeutung, während er für das hybride System zumindest im Status quo einen entscheidenden Einfluss auf die Klimawirkung und den Rohstoffaufwand hat. Für die integrierten, hybriden Systeme hat der Mineralienbedarf und die dadurch verursachten Umweltwirkungen einen deutlich höheren Anteil als für die nichtintegrierten Systeme. Dies ist auf die deutlich niedrigere STC-Effizienz zurückzuführen.

Mit Ausnahme der integrierten, hybriden Variante dominiert somit im Status quo der ineffiziente Materialeinsatz für die Komponenten der Laboranlagen als Einflussfaktor für die Umweltwirkungen, während im High-TRL Szenario, analog

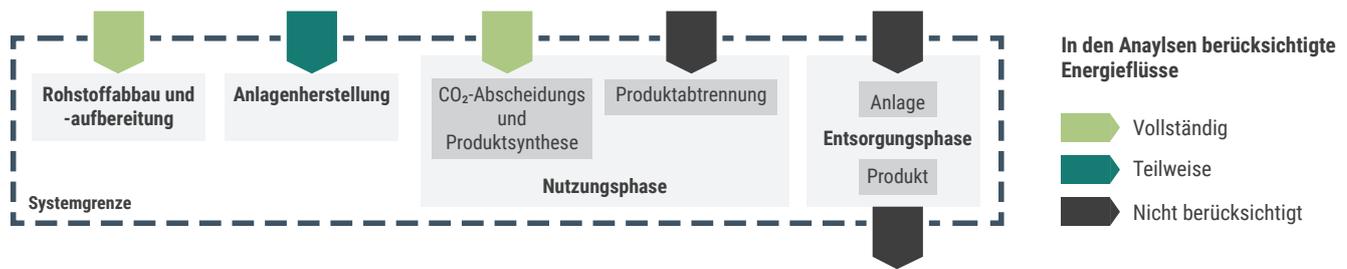


Abbildung 41: Schematische Darstellung der lebenszyklusweiten Energieflüsse von Anlagen der Künstlichen Photosynthese.

zur Wasserstoffproduktion, die Anteile von Komponenten überwiegen, die zur Energiewandlung oder der Installation der Systeme benötigt werden und aus preiswerteren Materialien bestehen. Eine Angleichung der Prozessparameter an Vergleichstechnologien, wie in der Szenarioanalyse angenommen, führt neben einem deutlichen, absoluten Rückgang der Umweltwirkungen ebenfalls zu einem deutlich sinkenden Anteil der benötigten Metalle an ebendiesen. Im Falle der hybriden, integrierten Variante sind die hohen Umweltwirkungen durch die energieintensiven Prozessschritte des Abbaus und der Weiterverarbeitung von Mineralien verursacht, welche für die Bakterienkultivierung und den Elektrolyten benötigt werden. Ein vergleichbarer Effekt konnte bereits in einem anderen Anwendungsfeld, nämlich bei der Herstellung von künstlichem Fleisch mit Hilfe von Mikroorganismen, beobachtet werden (Mattick *et al.* 2015).

4.5.3 Lebenszyklusweite Energieflüsse

Der Energiebedarf für Prozesse der Künstlichen Photosynthese beschränkt sich nicht auf die eigentliche Produktsynthese, sondern ist in allen vor- und nachgelagerten Wertschöpfungs-schritten vorhanden. Energie wird hier in unterschiedlichen Formen und für unterschiedlichen Zwecke benötigt, z. B. um Rohstoffe abzubauen, Anlagenkomponenten zu produzieren oder diese im Anschluss an die Nutzungsphase wieder zu recyceln (Abbildung 41). Gleichzeitig kann der Energieeinsatz, in Abhängigkeit der Bereitstellungstechnologie, einen großen Einfluss auf die resultierenden Umweltwirkungen haben. Dies wird am Beispiel der Abhängigkeit der Klimawirkung der Mid-TRL Benchmarks von der Klimawirkung des Strommix deutlich.

Im Rahmen dieser Analyse konnten diese lebenszyklusweiten Energieflüsse nur teilweise erfasst und berücksichtigt werden. Während die benötigten Energiemengen zur Bereitstellung der verwendeten Materialien sowie zur CO₂-Abscheidung und der Produktsynthese in den Sachbilanzen enthalten sind, war dies für die Anlagenherstellung, Produktabtrennung und die Entsorgungsphase nur teilweise oder nicht möglich. Gründe hierfür sind der niedrige Reifegrad der Anlagen und fehlende Daten. Es kann allerdings davon ausgegangen werden, dass insbesondere für die Anlagenherstellung und die Produkt-

abtrennung eine signifikante Menge an zusätzlicher Energie benötigt wird. Im Falle der Anlagenherstellung konnte dies anhand der vorliegenden Daten für den verwendeten Halbleiter für die H₂-Produktion mittels Künstlicher Photosynthese zumindest ansatzweise für eine Technologieroute gezeigt werden. Als erste Abschätzung für den zu erwartenden Energiebedarf der Produktabtrennung können Zahlen von rein elektrochemischen Produktionsverfahren herangezogen werden (Abbildung 42). Laut (Kibria Nabil *et al.* 2021) haben sowohl die Produktkonzentration im Ausgangsgemisch sowie die angestrebte Zielkonzentration als auch der Aggregatzustand einen großen Einfluss auf den Energiebedarf. In der Studie liegt dieser für gasförmige Energieträger unter 10 %, weshalb für die bisher betrachteten Energieträger H₂ und CH₂ kein signifikanter Mehraufwand zu erwarten ist. Allerdings hat die Produktabtrennung bei der Herstellung von flüssigen Kohlenwasserstoffen mit durchschnittlich 57 % einen hohen Anteil am gesamten Energiebedarf des Prozesses. Für die Analyse von Technologien der Künstlichen Photosynthese zur Herstellung von flüssigen Kohlenwasserstoffen sollte dieser Prozessschritt in jedem Fall in die Analyse integriert werden, um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten. In der End-of-life Phase muss zwischen der produzierten Chemikalie und der Anlage differenziert werden. Je nach Chemikalie und deren Nutzungsform kann diese in ihrer End-of-life Phase energetisch verwertet werden, wodurch ein Teil der aufgewendeten Energie wieder genutzt werden kann. Dahingegen wird für das Recycling der Anlagenkomponenten weiterer Energieinput benötigt, um die verwendeten Materialien zurückzugewinnen. Ausschlaggebend für die Höhe dieses Energieinputs sind die Anzahl, Menge und Konzentration der verwendeten Materialien als auch die Bauweise der Anlage.

Bei Berücksichtigung sämtlicher lebenszyklusweiten Energieflüsse kann somit davon ausgegangen werden, dass die resultierenden Umweltwirkungen von Technologien der Künstlichen Photosynthese höher ausfallen als im Rahmen dieser Studie berechnet. In zukünftigen Studien sollten diese deshalb genauer untersucht und inkludiert werden, um die Aussagekraft der Ergebnisse zu erhöhen und ökologisches Optimierungspotenzial zu identifizieren. Während die Energieinputs für die Produktabtrennung gegebenenfalls durch Schritte der Prozessoptimierung reduziert werden können, ist der Anlagenaufbau und die Art der verwendeten Materia-

lien entscheidend für die mit der Produktion und Entsorgung verbundenen Energieinputs. Eine frühzeitige Analyse kann hier bereits bei einem niedrigen TRL wichtige Informationen liefern, um spätere Umweltwirkungen bei der Wahl des Materials und des Anlagendesigns zu berücksichtigen und entsprechend zu vermeiden.

4.6 Fazit und Ausblick der ökologischen Bewertung

Mit Hilfe der vergleichenden Lebenszyklusanalyse konnte gezeigt werden, welche Umweltwirkungen Technologien der Künstlichen Photosynthese aktuell aufweisen und wo die Treiber dafür liegen. Weiterhin wurde aufgezeigt, welches Potenzial zu deren Reduktion besteht und welche konkreten Entwicklungen dafür notwendig wären.

Für den Status quo zeigen die Ergebnisse, dass die Anwendung von Technologien der Künstlichen Photosynthese deutlich größere Umweltwirkungen verursachen würde, als fossilbasierte oder alternative, nicht fossilbasierte Technologien, die sich bereits auf einem höheren Entwicklungsniveau befinden. Ein genereller Grund hierfür ist, dass materialextensive Technologien, die einen hohen Bedarf an fossilen Rohstoffen aufweisen, durch materialintensive Technologien ersetzt werden, die ohne direkte Nutzung fossiler Rohstoffe das gleiche Produkt produzieren. Dabei werden zusätzlich vermehrt (Edel-)Metalle und mineralische Rohstoffe eingesetzt, deren Gewinnung und Verarbeitung mit einem hohen Mate-

Die Steigerung der Energie- und Materialeffizienz muss zukünftig eine große Rolle in der Technologieentwicklung spielen, um das Potenzial von Technologien der Künstlichen Photosynthese zur Reduktion von Umweltwirkungen erschließen zu können.

rial- und Energieaufwand einhergeht. Zusätzlich bedingt der niedrige Entwicklungsstand von Technologien der Künstlichen Photosynthese eine (noch) geringe Lebensdauer und Materialeffizienz, wodurch die vergleichsweise sehr hohen Umweltwirkungen entstehen. Ein wichtiger Faktor dafür ist, dass aktuelle Forschungsarbeiten in diesem Feld bislang wenig bis gar nicht auf eine Hochskalierung der Systeme und eine Steigerung der Materialeffizienz abzielen. Gleichzeitig zeigen die Ergebnisse der Szenarioanalyse, dass bei Annahme von mit den Benchmark-Technologien vergleichbaren Werten für bestimmte Parameter sowohl die Klimawirkung als auch der Rohstoffaufwand deutlich reduziert werden können und teilweise niedriger liegen als für die Benchmark-Technologien. Allerdings liegt der Bedarf für Wasser und Landnutzung auch im besten untersuchten Szenario für jede Technologievariante

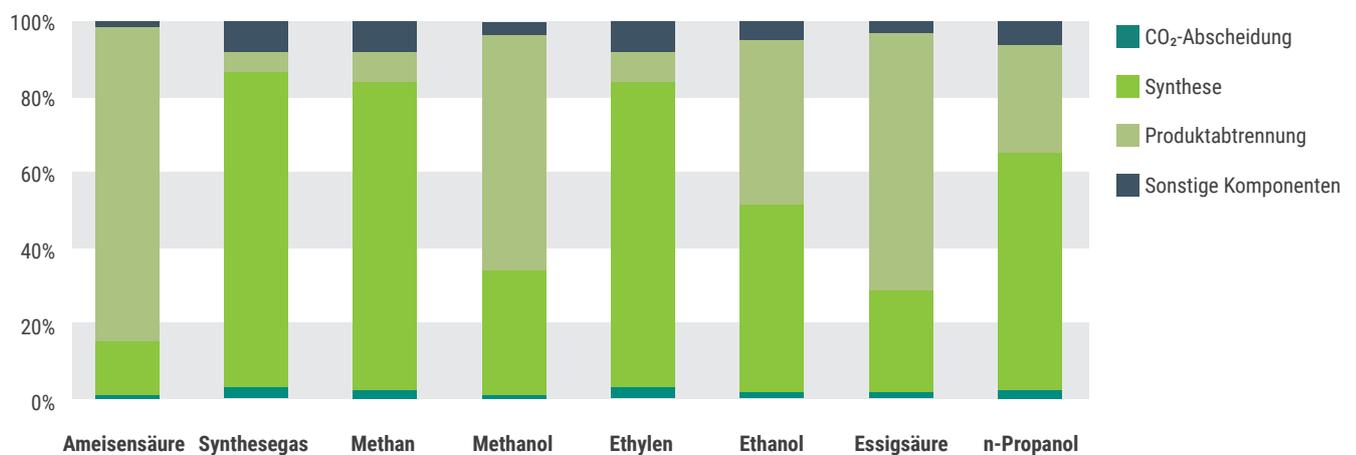


Abbildung 42: Zusammensetzung des Energiebedarfs zur elektrochemischen Produktion verschiedener Chemikalien. Startkonzentration: 10 %, Zielkonzentration: 85 - 99 %. Datenquelle: (Kibria Nabil et al. 2021)

noch deutlich höher als für die fossile Referenz, weshalb auch langfristig ein Zielkonflikt zwischen der Reduktion der Klimawirkung und einem erhöhten Einsatz bestimmter natürlicher Ressourcen vorliegt.

Die Ergebnisse zeigen, dass Aspekte der Energie- und Materialeffizienz in Herstellung und Betrieb der Anlagen in zukünftigen Entwicklungsschritten eine Rolle spielen müssen, um das Potenzial von Technologien der Künstlichen Photosynthese zur Reduktion von Umweltwirkungen erschließen zu können. Die Produktion von komplexeren Molekülen, wie beispielsweise Ethylen oder Essigsäure könnte ebenfalls vielversprechend sein, da die konventionellen Synthesen komplexer sind und deshalb die zu unterbietenden Umweltwirkungen der Benchmark-Technologien höher liegen.

05

Ökonomische Bewertung



In den vorherigen Kapiteln wurde die Künstliche Photosynthese im Hinblick auf technologische und ökologische Aspekte bewertet. Für eine ganzheitliche Betrachtung wird in diesem Kapitel die Wirtschaftlichkeit der Künstlichen Photosynthese im Vergleich zu Referenztechnologien bewertet. Um die ökonomische Bewertung auch in Bezug zu der ökologischen setzen zu können, werden die Produkt-Kosten in €/kg angegeben (FE der ökologischen Bewertung ist 1 kg).

Bei der ökonomischen Bewertung muss vor dem Hintergrund des niedrigen TRL der Künstlichen Photosynthese beachtet werden, dass gerade in dieser frühen Entwicklungsphase die verfügbaren Daten für eine wirtschaftliche Analyse und Marktanalyse in begrenztem Rahmen vorliegen. Um in der Diskussion der Ergebnisse nicht ins Spekulative abzugleiten, wird in der folgenden Analyse nur auf Technologiepfade und Produkte eingegangen, für die aussagekräftige Daten zur Verfügung stehen. Allerdings werden dabei auch eigene Annahmen getroffen werden müssen, um die ökonomische Bewertung durchzuführen. Die Ableitung von Argumentationsketten auf Basis von vorhandenen Daten und sachlichen Informationen ermöglicht dennoch eine fundierte Aussage über das ökonomische Potenzial der Künstlichen Photosynthese und deren Produkten. Daher wird die folgende Betrachtung durch eine Reihe wichtiger Fingerzeige dazu dienen, das ökonomische Potenzial der Künstlichen Photosynthese zu skizzieren und F&E-Potenziale aufzuweisen.

Das einfachste Produkt der Künstlichen Photosynthese ist Wasserstoff. Darüber hinaus wird Wasserstoff auch für die Erzeugung von Kohlenstoff-basierten Folgeprodukten benötigt. Daher wird in diesem Kapitel zunächst die Wirtschaftlichkeit der Wasserstoffherzeugung bewertet, bevor später eine Diskussion über die Wirtschaftlichkeit der Erzeugung von vier ausgewählten Folgeprodukten durchgeführt wird.

5.1 Ökonomische Bewertung der Wasserstoffherzeugung

Zum Vergleich der Wasserstoffherzeugung wird die Künstliche Photosynthese mit der konventionellen Dampfreformierung (vgl. Abbildung 24) sowie der neueren PEM-Elektrolyse (vgl. Abbildung 25) verglichen. Hierbei werden zwei Szenarien betrachtet: der Status quo und ein Zukunftsszenario „2050“.

Zusätzlich werden einzelne Annahmen variiert, um eine Spannbreite der Kosten darstellen zu können. Die hierfür getroffenen Annahmen sind im Folgenden dargelegt.

5.1.1 Methodik und Annahmen

5.1.1.1 Konventionelle Dampfreformierung

Die Dampfreformierung von Erdgas gekoppelt mit der Wassergas-Shift-Reaktion ist das konventionelle Verfahren für die Herstellung von Wasserstoff. Daher wird in der ökonomischen Bewertung davon ausgegangen, dass die Produktionsanlagen bereits bestehen und abgeschrieben sind. Daraus folgt, dass für die ökonomische Bewertung vor allem die Inputströme relevant sind. Für die Produktion von 1 kg H₂ werden dabei 45,8 kWh Erdgas/kg_{H₂}, 1,11 kWh Strom/kg_{H₂} sowie 21,9 kg Wasser/kg_{H₂} angenommen (Mehmeti *et al.* 2018). Da es sich bereits um einen etablierten Prozess handelt, wird angenommen, dass keine weiteren Effizienzsteigerungen erfolgen. Um regulatorische Maßnahmen zu integrieren, wird auch der Einfluss einer CO₂-Bepreisung berücksichtigt. Hierzu wird der jeweilige CO₂-Preis anteilig auf die anfallenden Emissionen pro kg Wasserstoff berechnet. Die Variation der Kosten für den Status quo und das Zukunftsszenario sind in Tabelle 8 dargestellt:

Tabelle 8: Parameter für die Wasserstoffherzeugung über Dampfreformierung.

Parameter	Status quo	„2050“
Erdgas-Preis [€/kWh]	0,014 – 0,037	0,037 – 0,089
Strompreis [€/kWh]	0,08 – 0,12	0,02 – 0,12
Wasser-Preis [€/kg]	0,002	0,002
CO ₂ -Bepreisung [€/t CO ₂]	0 – 80	80 – 300

5.1.1.2 PEM-Elektrolyse

Da es sich bei der PEM-Elektrolyse noch nicht um eine großskalig etablierte Technologie handelt, wird davon ausgegangen, dass die entsprechende Anlage immer erst noch gebaut und abgeschrieben werden muss. Daher werden für die ökonomische Bewertung der PEM-Elektrolyse die Levelised costs of hydrogen (LCOH) betrachtet. Für eine detaillierte Beschreibung wird auf Anhang A4 verwiesen. Die variierten Parameter für das jeweilige Szenario sind in Tabelle 9 dargestellt. Zusätzlich gilt es zu berücksichtigen, dass die PEM-Elektrolyse weiterhin Gegenstand von Forschungstätigkeiten ist. Daher wird angenommen, dass eine Steigerung der Elektrolyse-Effizienz sowie eine Reduktion der Investitionskosten vom Status quo zum Zukunftsszenario „2050“ erfolgen wird.

Tabelle 9: Parameter für die Wasserstoffherzeugung über die PEM-Elektrolyse.

Parameter	Status quo	„2050“
Stack-Kosten [€/kW]	1000 - 1490	440 - 1000
Strompreis [€/kWh]	0,08 - 0,12	0,02 - 0,12
Wartung, Personal	5 % vom CapEx	5 % vom CapEx
Diskontierungsfaktor	8 %	8 %
Laufzeit	20 Jahre	20 Jahre
Elektrolyse-Effizienz	70 %	80 %
Laststunden [h]	1500 - 8000	1500 - 8000

5.1.1.3 Künstliche Photosynthese

Um die Künstliche Photosynthese bewerten zu können, wurde eine vollintegrierte PEC (vgl. Abbildung 12) angenommen. Das hat zur Folge, dass keine externe Spannungszugabe benötigt wird und die Elektroden als Absorber und Katalysator fungieren. Daher setzen sich die Betriebskosten aus dem Wasser-Input und den Wartungs- und Personalkosten zusammen. Im Gegensatz dazu bestehen die Investitionskosten aus den Kosten für die Photokathode und Gegenelektrode. Die Parameter sind in Tabelle 10 und die zugrundeliegenden Berechnungen im Anhang (Anhang A-5 – Berechnung zur Künstlichen Photosynthese) dargestellt.

Da sich die Künstliche Photosynthese noch im Labormaßstab befindet, werden hier die größten Änderungen der Parameter zwischen dem Status quo und dem Zukunftsszenario „2050“ angenommen. Die Annahmen für den Status quo sind auf Basis der Literatur (Cheng *et al.* 2018) und die Gesamtelektrodenkosten über die Materialkosten abgeschätzt. Die angenommene Strahlungsleistung von 1000 W/cm² entspricht in etwa der Strahlungsleistung in Deutschland im Sommer. (Solarthermie.net) Für

Tabelle 10: Parameter für die Wasserstoffherzeugung über die Künstliche Photosynthese.

Parameter	Status quo	„2050“
Gesamt-Elektrodenkosten [€/m ²]	640	32
STH-Effizienz	10-19 %	40 %
Lebenszeit	20 h	100 - 1000 h
Wartung, Personal	5 % vom CapEx	5 % vom CapEx
Strahlungsleistung [W/m ²]	1000	1000

das Zukunftsszenario wird von einer Reduktion der Elektrodenkosten angelehnt an die Lernkurve der Photovoltaik um den Faktor 20 für eine Verbesserung nach etwa 30 Jahren ausgegangen (VDMA 2021). Bei der Effizienzsteigerung und der Erhöhung der Lebenszeit wurden eigene Annahmen getroffen.

5.1.2 Ergebnisse der Wasserstoffherzeugung

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der Wasserstoffherzeugung für den Status quo und das Zukunftsszenario „2050“ bewertet. Die ermittelten Kostenspannen stellen dabei rechnerische Grenzen unter den getroffenen Annahmen dar.

5.1.2.1 Wasserstoffherzeugung: Status quo

Im linken Graph in Abbildung 43 sind die Kostenspannen für die Erdgas-basierte Dampfreformierung (hellgrün) und die PEM-Elektrolyse (dunkelgrün) dargestellt. Für die Dampfreformierung liegt die Kostenspanne zwischen 0,77-2,62 €/kg_{H₂} und stellt im Status quo den günstigsten Fall dar. Die Erzeugungskosten sind hierbei vor allem abhängig von den Erdgas-Kosten und der jeweiligen CO₂-Bepreisung. Zusätzlich wirkt es sich positiv aus, dass keine Investitionskosten aufgrund der Wasserstoffherzeugung in bereits bestehenden Anlagen angenommen werden.

Für die Elektrolyse (dunkelgrün) wurde eine Kostenspanne von 4,71-12,90 €/kg_{H₂} im Status quo ermittelt. Die höheren Kosten im Vergleich zur Dampfreformierung resultieren aus den Investitionskosten für die Stacks des Elektrolyseurs, welche beschrieben werden müssen. Den größten Einfluss auf die Erzeugungskosten stellen aber die Stromkosten (in Abhängigkeit der Volllaststunden) dar, welche für den Status quo im Rahmen der aktuellen Industriestrompreise angenommen wurden.

Im rechten Graph in Abbildung 43 ist die Kostenspanne für die Künstliche Photosynthese (grau) dargestellt. Hier ist zu beachten, dass eine andere Skala gewählt wurde als im linken Graph, da sich die ermittelten Wasserstoffherzeugungskosten auf 5.501,47-10.452,77 €/kg_{H₂} belaufen. Diese extrem hohen Kosten resultieren aus einem Zusammenspiel mehrerer Gründe. Zum einen sind die STH-Effizienzen noch recht niedrig. Dadurch werden größere Elektrodenflächen benötigt, welche aktuell auf Edelmetall-Basis (Gold, Palladium, Ruthenium) hergestellt werden. Zum anderen haben die

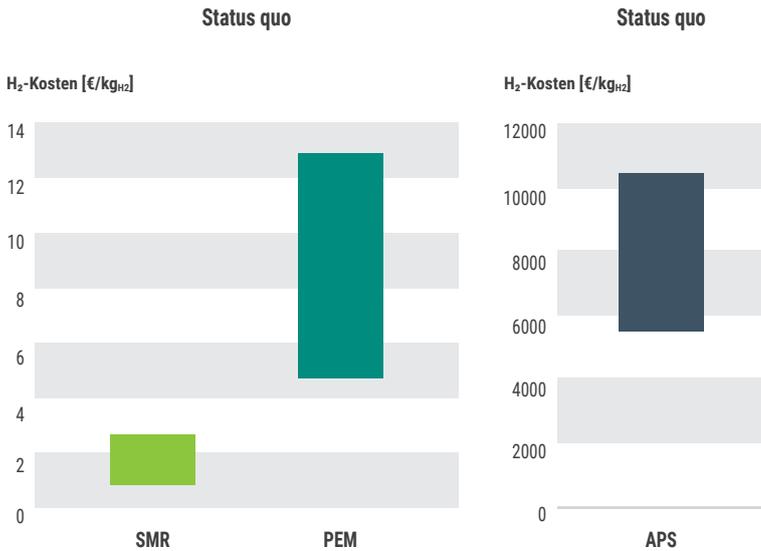


Abbildung 43: Kosten der Wasserstoffherzeugung im Status quo.

bisher getesteten Geräte sehr geringe Lebenszeiten, sodass mehrere Geräte je nach Einstrahlzeit bereitgestellt werden müssen (oder die Elektrodenflächen entsprechend größer gewählt werden). Dies hat zur Folge, dass die Wasserstoffherzeugungskosten der Künstlichen Photosynthese im Status quo im Vergleich zu der Dampfreformierung oder der PEM-Elektrolyse nicht wettbewerbsfähig sind.

Allerdings ist die fehlende Wettbewerbsfähigkeit im Status quo nicht überraschend, da für die Ermittlung der Erzeugungskosten der Labormaßstab der Geräte der Künstlichen Photosynthese „hochgerechnet“ wurde. Diese Geräte zielen nicht darauf ab, möglichst wirtschaftlich zu sein, sondern einen Nachweis der Reaktionsfähigkeit zu erbringen. Daher wird im Folgenden das Zukunftsszenario „2050“ betrachtet, in wel-

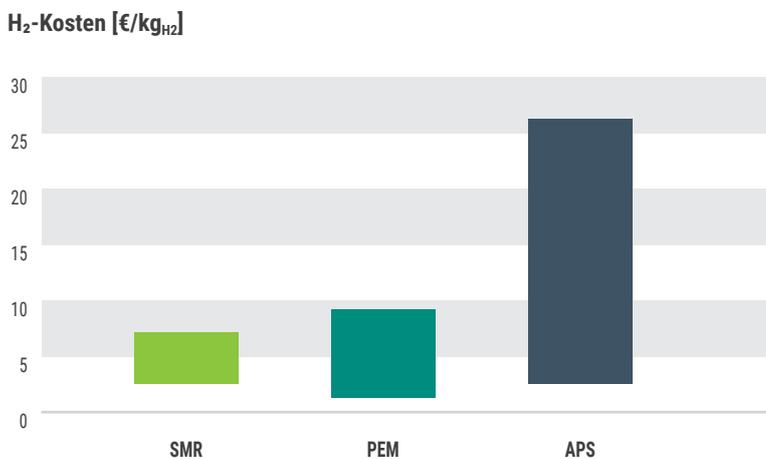


Abbildung 44: Kosten der Wasserstoffherzeugung im Zukunftsszenario „2050“.

chem die Geräte der Künstlichen Photosynthese im Hinblick auf den Status quo als optimiert und verbessert angenommen werden.

5.1.2.2 Wasserstoffherzeugung: Zukunftsszenario „2050“

In Abbildung 44 sind die ökonomischen Bewertungen der Wasserstoffherzeugung für das Zukunftsszenario „2050“ dargestellt.

Die Kostenspanne für die Dampfreformierung (hellgrün) beläuft sich im Rahmen der getroffenen Annahmen auf 2,51-7,05 €/kg_{H2}. Im Vergleich zum Status quo hat sich daher eine Verschiebung zu höheren Kosten ergeben. Diese resultiert aus höheren Erdgas-Preisen aber auch durch eine Erhöhung der CO₂-Bepreisung.

Im Gegensatz dazu hat sich die Kostenspanne für die PEM-Elektrolyse zu niedrigeren Werten verschoben und liegt bei 1,19-9,22 €/kg_{H2}. Die Reduktion der Kosten ergibt sich aus dem Zusammenspiel sinkender Stack-Kosten, einer erhöhten Elektrolyse-Effizienz sowie gesunkener Strompreise (bspw. durch Strombezug an Sweetspots oder Wegfall von steuerlichen Belastungen). Dadurch stellt die untere Grenze der Kostenspanne der PEM-Elektrolyse den kostengünstigsten Fall für das Zukunftsszenario „2050“ dar.

Die deutlichste Verschiebung der Erzeugungskosten wurde für die Künstliche Photosynthese (grau) ermittelt. Die Kostenspanne beläuft sich für das Zukunftsszenario auf 2,63-26,15 €/kg_{H2}. Dies entspricht einer Reduktion um 2-3 Größenordnungen im Vergleich zum Status quo. Dies resultiert aus einem Zusammenspiel der gesunkenen Elektrodenkosten (bspw. durch effizienteren Materialeinsatz oder einem Wechsel der Materialien), verbesserten Effizienzen (bspw. durch Modifizierungen der Elektrodenoberflächen) sowie erhöhten Lebenszeiten. Dadurch gelangen die ermittelten Wasserstoffherzeugungskosten in ähnliche Größenordnungen wie die Dampfreformierung und die PEM-Elektrolyse.

Dennoch zeigt sich in Abbildung 44, dass die Wasserstoffherzeugungskosten für die Künstliche Photosynthese die größte Kostenspanne aufweisen und auch die obere Grenze deutlich über den anderen Erzeugungstechnologien liegt. Daher wird im Folgenden eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt, um die Einflüsse der Faktoren Elektrodenkosten, STH-Effizienz sowie Lebenszeit auf die Wasserstoffherzeugungskosten zu bestimmen.

5.1.2.3 Sensitivitätsanalyse der Wasserstoff-erzeugungskosten der Künstlichen Photosynthese

Nachfolgend wird der Einfluss der einzelnen Faktoren auf die Wasserstoffherstellungskosten der Künstlichen Photosynthese bestimmt. Dafür wird eine Variation der einzelnen Parameter ausgehend vom Status quo (Gesamtelektrodenkosten 640 €/m², STH-Effizienz 19 %, Lebenszeit 20 h) durchgeführt, sodass der größte Hebel zur Senkung der Kosten ermittelt werden kann.

Abbildung 45 bildet die Variation der Gesamtelektrodenkosten (Kathode + Anode) ab. Der hellgrüne Balken entspricht den Wasserstoffherstellungskosten von etwa 5.501 €/kg_{H₂} im Status quo. Die dunkelgrünen Balken stellen die jeweilige Kostenreduktion dar. Die angegebenen Zahlen entsprechen den Erzeugungskosten in €/kg_{H₂} in Abhängigkeit der Gesamtelektrodenkosten.

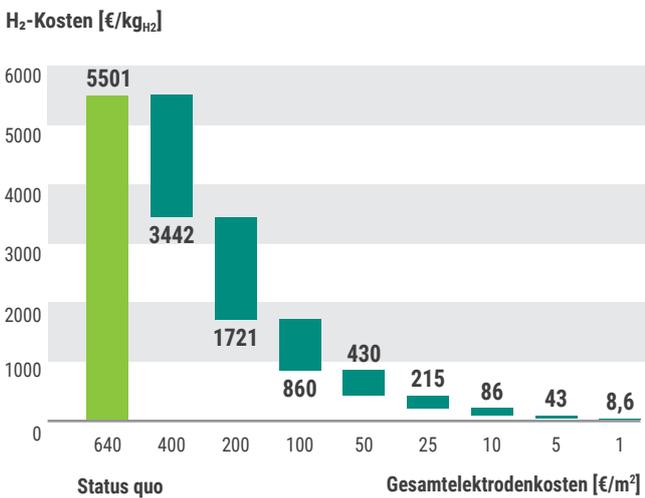


Abbildung 45: Variation der Gesamtelektrodenkosten.

Ausgehend vom Status quo (640 €/m²; ~5.500 €/kg_{H₂}) führt eine Reduktion der Gesamtelektrodenkosten auf 100 €/m² zu einer Senkung der Erzeugungskosten auf unter 1.000 €/kg_{H₂} (860 €/kg_{H₂}). Bei Gesamtelektrodenkosten im Rahmen von 10 €/m² ergibt sich eine Senkung der Erzeugungskosten auf unter 100 €/kg_{H₂}. Aber selbst bei utopischen Gesamtelektrodenkosten von nur 1 €/m² liegen die Wasserstoffherstellungskosten im Bereich von etwa 9 €/kg_{H₂}.

In Abbildung 46 ist der Einfluss einer Erhöhung der STH-Effizienz auf die Wasserstoffherstellungskosten dargestellt. Ausgehend vom Status quo (STH-Effizienz 19 %) führt eine Erhöhung der Effizienz schnell zu einer Reduktion der Erzeugungskosten. Allerdings belaufen sich die Wasserstoffherstellungskosten selbst bei STH-Effizienzen von 90 % immer noch auf mehr als 1.000 €/kg_{H₂} (1.161 €/kg_{H₂}).

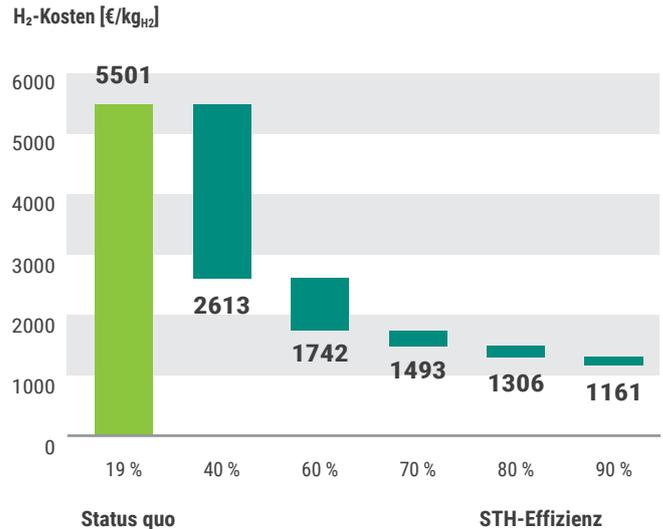


Abbildung 46: Variation der Effizienz.

In Abbildung 47 ist die Variation der Lebenszeit abgebildet. Ausgehend vom Status quo (20 h) führt eine Erhöhung der Lebenszeit auf 1.000 h zu einer Reduktion der Wasserstoffherstellungskosten auf etwa 100 €/kg_{H₂} (110 €/kg_{H₂}). Darüber hinaus führt eine Erhöhung der Lebenszeit auf 10.000 h zu einer Reduktion der Erzeugungskosten um die 10 €/kg_{H₂} (11 €/kg_{H₂}). Und bei einer Erhöhung der Lebenszeit auf 50.000-100.000 h, dies entspricht aktuellen Lebenszeiten von Elektrolyseuren, wären Wasserstoffherstellungskosten von 1-2 €/kg_{H₂} möglich.

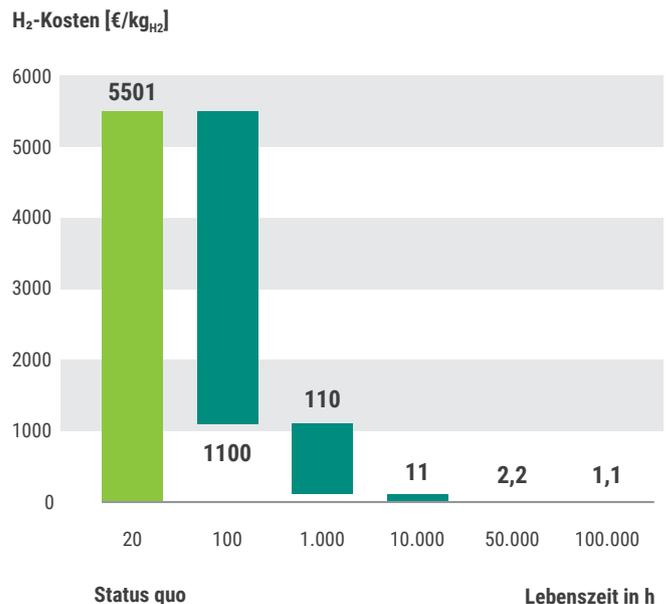


Abbildung 47: Variation der Lebenszeit.

Die vorangegangene Sensitivitätsanalyse zeigt, dass eine Erhöhung der STH-Effizienz nur einen kleinen Hebel bei der Reduktion der Wasserstofferzeugungskosten bietet. Einen größeren Einfluss bietet die Senkung der Gesamtelektrodenkosten. Eine starke Reduktion der Erzeugungskosten bedingt allerdings auch eine sehr starke Reduktion der Elektrodenkosten, welche einen Umstieg auf andere Materialien nötig machen könnte. Den größten Hebel bietet daher die Erhöhung der Lebenszeit, da durch diese eine Reduktion auf Wasserstofferzeugungskosten um die 1-2 €/kg H₂ möglich wäre. Überträgt man diese Erkenntnisse auf die F&E-Tätigkeiten zu Geräten

schiedenen Faktoren, bspw. dadurch, dass sich die Künstliche Photosynthese noch im Labormaßstab befindet. Entsprechend wird eine PEC für die Erzeugung Kohlenstoff-basierter Folgeprodukte auch keine Wirtschaftlichkeit im Status quo aufweisen. Deshalb wird auf einen ökonomischen Vergleich des Status quo verzichtet.

Stattdessen soll in diesem Kapitel gezeigt werden, welche Rahmenbedingungen nötig wären, damit die Produkte der Künstlichen Photosynthese im Zukunftsszenario „2050“ wirtschaftlich interessant werden bzw. welche Produkte attraktiv für die Künstliche Photosynthese sind.

Die Wasserstofferzeugung mittels Künstlicher Photosynthese ist zum Status quo nicht wettbewerbsfähig. Den größten Hebel für eine Reduktion der Erzeugungskosten bietet die Erhöhung der Lebenszeit der Systeme.

der Künstlichen Photosynthese, so würde immer eine Kombination der drei Faktoren angestrebt werden. Allerdings sollte eine Erhöhung der Lebenszeit, basierend auf der oben dargelegten Analyse, prioritär behandelt werden.

5.2 Ökonomische Bewertung der Folgeprodukterzeugung

Die vorangegangene ökonomische Bewertung der Wasserstofferzeugung zeigt, dass die Künstliche Photosynthese zum Status quo nicht wettbewerbsfähig ist. Wie oben diskutiert, ist dies allerdings nicht überraschend und resultiert aus ver-

5.2.1 Methodik und Annahmen

Die ökonomische Bewertung wird anhand der Kohlenstoff-basierten Folgeprodukte Methan, Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure durchgeführt. In Tabelle 11 sind deren aktuelle

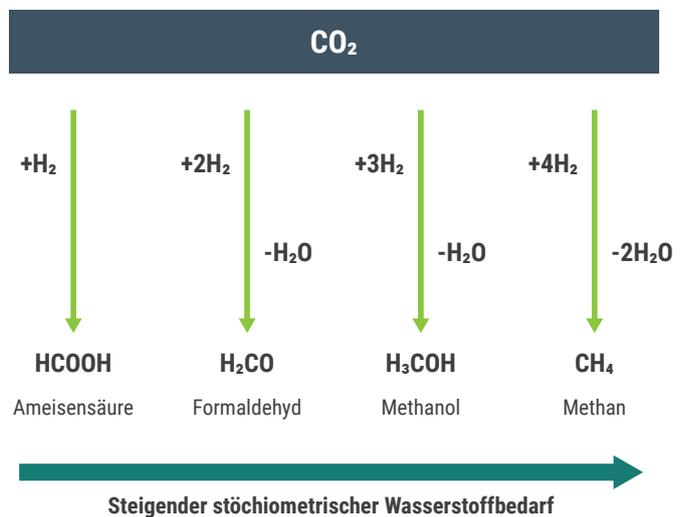


Abbildung 48: Vergleich der vier ausgewählten Folgeprodukte und der jeweiligen Wasserstoffbedarfe.

Tabelle 11: Übersicht zu Folgeprodukten.

Produkt	Aktuelle Erzeugung/Gewinnung	Anwendungsbeispiele
Methan/Erdgas (CH ₄)	Gewinnung als fossiler Rohstoff	Energetische und stoffliche Nutzung
Methanol (H ₃ COH)	I, Erzeugung von Synthesegas II, Umsetzung zu Methanol	Chemischer Rohstoff
Formaldehyd (H ₂ CO)	Umsetzung von Methanol zu Formaldehyd	Chemischer Rohstoff
Ameisensäure (HCOOH)	I, Herstellung von Natriumformiat II, Umsetzung mit Schwefelsäure zu Ameisensäure	I, Futtermittelkonservierung II, Lederbehandlung

Erzeugung/Gewinnung sowie einzelne Anwendungsbeispiele aufgeführt.

Diese Produkte wurden ausgewählt, da es sich um C1-Produkte handelt, welche jedoch alle unterschiedliche stöchiometrische Wasserstoffbedarfe aufweisen. Dies lässt sich über die Reaktionspfade, ausgehend von CO₂, erklären und ist in Abbildung 48 dargestellt.

In Abbildung 48 ist es dargestellt, dass pro mol Ameisensäure 1 mol Wasserstoff benötigt wird. Für die Herstellung von Formaldehyd und Methanol wird ein höherer stöchiometrischer Wasserstoffbedarf benötigt, da auch Verluste in Form von Wasser (H₂O) während der Reaktion berücksichtigt werden müssen. Den höchsten stöchiometrischen Wasserstoffbedarf weist daher die Herstellung von Methan auf, da zusätzlich 2 mol H₂O während der Reaktion generiert werden.

Um die Erzeugung der Folgeprodukte ökonomisch bewerten zu können, werden die aktuellen Verkaufspreise der ausgewählten Folgeprodukte mit abgeschätzten Erzeugungskosten der Künstlichen Photosynthese verglichen. Dafür werden die ermittelten Wasserstoffherstellungskosten der Künstlichen Photosynthese (vgl. Zukunftsszenario „2050“ in Kapitel 5.1.2.2) sowie die CO₂-Bereitstellungskosten berücksichtigt. Im Rahmen dieser Analyse wird angenommen, dass CO₂ sowohl über Abscheidung von industriellen Punktquellen als auch über Direct Air Capture (DAC) bereitgestellt wird. Die zukünftigen Kosten für die CO₂-Bereitstellung werden mit 30 – 200 €/t_{CO₂} angenommen (Fasihi *et al.* 2019; DECHEMA 2021). Hierbei stellt die Abscheidung aus Punktquellen die untere Grenze dar, wohingegen DAC auch im Zukunftsszenario als die teurere Alternative angenommen wird. Anschließend werden die Erzeugungskosten auf Basis des stöchiometrischen CO₂- und H₂-Bedarfs für das jeweilige Produkt abgeschätzt. Tabelle 12 gibt hierbei einen Überblick über die Marktgröße sowie die stöchiometrischen Bedarfe an.

Tabelle 12: Marktgröße sowie stöchiometrischer CO₂- und H₂-Bedarf.

Produkt	Marktsituation	Stöch. CO ₂ -Bedarf [kg _{CO₂} /kg _{Produkt}]	Stöch. H ₂ -Bedarf w[kg _{H₂} /kg _{Produkt}]
Methan/Erdgas (CH ₄)	DEU 2020: Verbrauch von ~86 Mrd. m ³ (bp 2021)	2,75	0,5
Methanol (H ₃ COH)	DEU 2020: Produktion von etwa 1,52 Mt (VCI 2022)	1,38	0,187
Formaldehyd (H ₂ CO)	DEU 2020: Produktion von 776 kt (VCI 2022)	1,46	0,13
Ameisensäure (HCOOH)	Weltweit: ~870 kt (Mordor Intelligence 2022)	0,96	0,04

Um eine rudimentäre Prognose der zukünftigen Preise zu ermöglichen, wurde eine Entwicklung in Abhängigkeit des Erdgas-Preises angenommen. Die Preisentwicklung für Erdgas wird unterschiedlich prognostiziert. Der IEA World Energy Outlook nimmt eine jährliche Preissteigerung von 0,4 % an. (IEA 2021) In der Kopernikus Roadmap (DECHEMA 2021) wird ein Erdgas-Preis von knapp unter 1 €/kg_{H₂} für das Jahr 2050 angenommen. Bezogen auf den aktuellen Preis entspräche dies einer jährliche Preissteigerung von etwa 4 %. Für die vorliegende ökonomische Einschätzung der Folgeprodukte werden diese Rahmenbedingungen gewählt, um die Bandbreite möglicher Kosten abzuschätzen. Die sich ergebenden Kosten sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Aktuelle sowie zukünftig prognostizierte Preise (min = 0,4 % p. a.; max = 4 % p. a.). Durchschnittliche Preise wurden im Rahmen einer eigenen Marktrecherche ermittelt.

Produkt	Durchschnittlicher aktueller Preis [€/kg]	Preis 2050, min [€/kg]	Preis 2050, max [€/kg]
Methan/Erdgas (CH ₄)	0,31	0,35	1,01
Methanol (H ₂ COH)	0,32	0,36	1,04
Formaldehyd (H ₂ CO)	Ab 0,30 (starke Abweichungen der Preise bis zu zwei Größenordnungen)	0,34	0,97
Ameisensäure (HCOOH)	0,55 (starke Abweichung in Abhängigkeit des Reinheitsgrad) (Made in China 2022)	0,62	1,79

Im Folgenden sind nun die ermittelten Kosten der Folgeprodukte sowie die Einordnung im Vergleich zu den zukünftig abgeschätzten Kosten dargestellt.

5.2.2 Ergebnisse der Erzeugung Kohlenstoff-basierter Folgeprodukte

In Abbildung 49 sind die Spannen der Produktkosten mittels Künstlicher Photosynthese für die Folgeprodukte Methan (grün), Methanol (dunkelgrün), Formaldehyd (hellgrün) und Ameisensäure (petrol) für das Zukunftsszenario „2050“ abgebildet.

Im Vergleich der Folgeprodukte weist Methan den höchsten stöchiometrischen Wasserstoff-Bedarf auf ($0,5 \text{ kg}_{\text{H}_2}/\text{kg}_{\text{CH}_4}$). Dies liegt unter anderem darin begründet, dass Verluste während der Methan-Herstellung in Form von H_2O auftreten. Zusätzlich weist Methan auch den höchsten stöchiometrischen CO_2 -Bedarf ($2,75 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{CH}_4}$) auf. Folgerichtig ergibt sich die größte Kostenspanne für die Herstellung über Künstliche Photosynthese mit $1,40 - 13,63 \text{ €/kg}_{\text{CH}_4}$.

Die Herstellung von Methanol benötigt einen geringeren stöchiometrischen H_2 - und CO_2 -Bedarf im Vergleich zur Methan-Herstellung ($0,5 \text{ kg}_{\text{H}_2}/\text{kg}_{\text{H}_3\text{COH}}$ und $1,87 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{H}_3\text{COH}}$). Daher sind die Kosten von Methanol niedriger im Vergleich zur Methan-Erzeugung und liegen im Bereich von $0,53 - 5,18 \text{ €/kg}_{\text{H}_3\text{COH}}$ für die Herstellung mittels Künstlicher Photosynthese.

Im Vergleich zu Methanol benötigt die Erzeugung von Formaldehyd einen etwas höheren stöchiometrischen Bedarf an CO_2 aber einen niedrigeren Bedarf an H_2 . Dies führt dazu, dass die prognostizierte Kostenspanne für Formaldehyd bei niedrigeren Preisen landet ($0,39 - 3,78 \text{ €/kg}_{\text{H}_2\text{CO}}$).

Die Herstellung von Ameisensäure benötigt den geringsten stöchiometrischen H_2 - und CO_2 -Bedarf ($0,04 \text{ kg}_{\text{H}_2}/\text{kg}_{\text{HCOOH}}$ und $0,96 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{HCOOH}}$). Der H_2 -Bedarf ist im Vergleich der anderen Produkte deutlich niedriger, da hier keinerlei stöchiometrische Verluste in Form von H_2O bei der Erzeugung auftreten. Daraus resultiert die geringste Kostenspanne ($0,14 - 1,33 \text{ €/kg}_{\text{HCOOH}}$) im Vergleich der vier betrachteten Folgeprodukte.

Für alle vier Folgeprodukte stellen die H_2 -Kosten den größten Kostenanteil dar (80-95%). Folgerichtig ist es unabdingbar, die Wasserstoffherstellungskosten der Künstlichen Photosynthese weiter zu senken, um die Folgeprodukte wettbewerbsfähig anbieten zu können.

Im Vergleich zu den prognostizierten Referenzkosten (schwarzer Rahmen; siehe Tabelle 13) stellt daher die Erdgas-Erzeugung mittels Künstlicher Photosynthese kein rentables System dar. Die untere Grenze der Kosten liegt im Bereich von $0,35 \text{ €/kg}_{\text{CH}_4}$. Um dieses Preisniveau zu erreichen, wären Wasserstoffherstellungskosten unterhalb von $0,5 \text{ €/kg}_{\text{H}_2}$ mittels Künstlicher Photosynthese nötig. Zum Vergleich, die ermittelte untere Grenze für das Zukunftsszenario „2050“ lag bei Wasserstoffherstellungskosten von $2,63 \text{ €/kg}_{\text{H}_2}$. Für die prognostizierte obere Grenze des Erdgas-Preises von $1 \text{ €/kg}_{\text{CH}_4}$ wäre auch eine Senkung der Was-

serstoffherstellungskosten auf mindestens $1,5 \text{ €/kg}_{\text{H}_2}$ nötig, damit die Künstliche Photosynthese wettbewerbsfähig wird. Daher wird Methan im Rahmen dieser Analyse nicht als erstrebenswertes Folgeprodukt der Künstlichen Photosynthese angesehen.

Im Gegensatz dazu liegt die ermittelte untere Grenze im Zukunftsszenario „2050“ für die Bereitstellung von Methanol mittels Künstlicher Photosynthese bereits im Rahmen der Referenzkosten. Daher würden Wasserstoffherstellungskosten unterhalb von $2 \text{ €/kg}_{\text{H}_2}$ rechnerisch für eine Wettbewerbsfähigkeit der Künstlichen Photosynthese ausreichen. In vielen Szenarien wird außerdem von einem erweiterten Einsatzgebiet von (grünem) Methanol ausgegangen (z. B. auch als Energieträger). Eine verstärkte Nachfrage könnte auch zu einer Steigerung der Methanol-Kosten führen, sodass schneller eine Wettbewerbsfähigkeit erreicht wird. Daher wird Methanol als mögliches Produkt der Künstlichen Photosynthese angesehen.

Beim Vergleich der betrachteten C₁-Folgeprodukte erweist sich die Erzeugung von Ameisensäure als das am besten geeignete Zielsystem für die Künstliche Photosynthese.

Beim Vergleich der Referenzkosten für Formaldehyd wird ebenfalls eine Kostenparität im Rahmen der unteren Grenze der Erzeugungskosten mittels Künstlicher Photosynthese erreicht. Es gilt zu beachten, dass Formaldehyd im Rahmen der betrachteten Folgeprodukte die größte Divergenz bei den aktuellen Preisen aufwies und dadurch großes Potenzial für einen leichten Markteinstieg bietet. Daher profitiert die Formaldehyd-Erzeugung mittels Künstlicher Photosynthese von dem relativ geringen stöchiometrischen Wasserstoffbedarf und den teilweise hohen Marktpreisen, die einen Markteintritt erleichtern. Daher wird die Formaldehyd-Erzeugung mittels Künstlicher Photosynthese als erstrebenswert eingestuft.

Einen Sonderfall unter den betrachteten Folgeprodukten stellt die Ameisensäure-Erzeugung dar. Hier liegen die Referenzkosten teilweise über der abgeschätzten Preisspanne für die Künstliche Photosynthese im Zukunftsszenario „2050“. Ausgehend von CO_2 profitiert die Ameisensäure-Erzeugung von dem verlustfreien Wasserstoffeinsatz unter idealen Bedingungen (vgl. Abbildung 48). Zusätzlich gilt es zu beachten, dass bei der Ameisensäure in Abhängigkeit der Reinheit starke Kostenvariationen möglich sind, sodass ein neues Produkt, auch hier, leichter den Einstieg auf den Markt schaffen kann. Daher zeigt diese Abschätzung bereits, dass die Ameisensäure ein sehr attraktives Folgeprodukt darstellt und im Rahmen der Künstlichen Photosynthese als Folgeprodukt adressiert werden sollte.

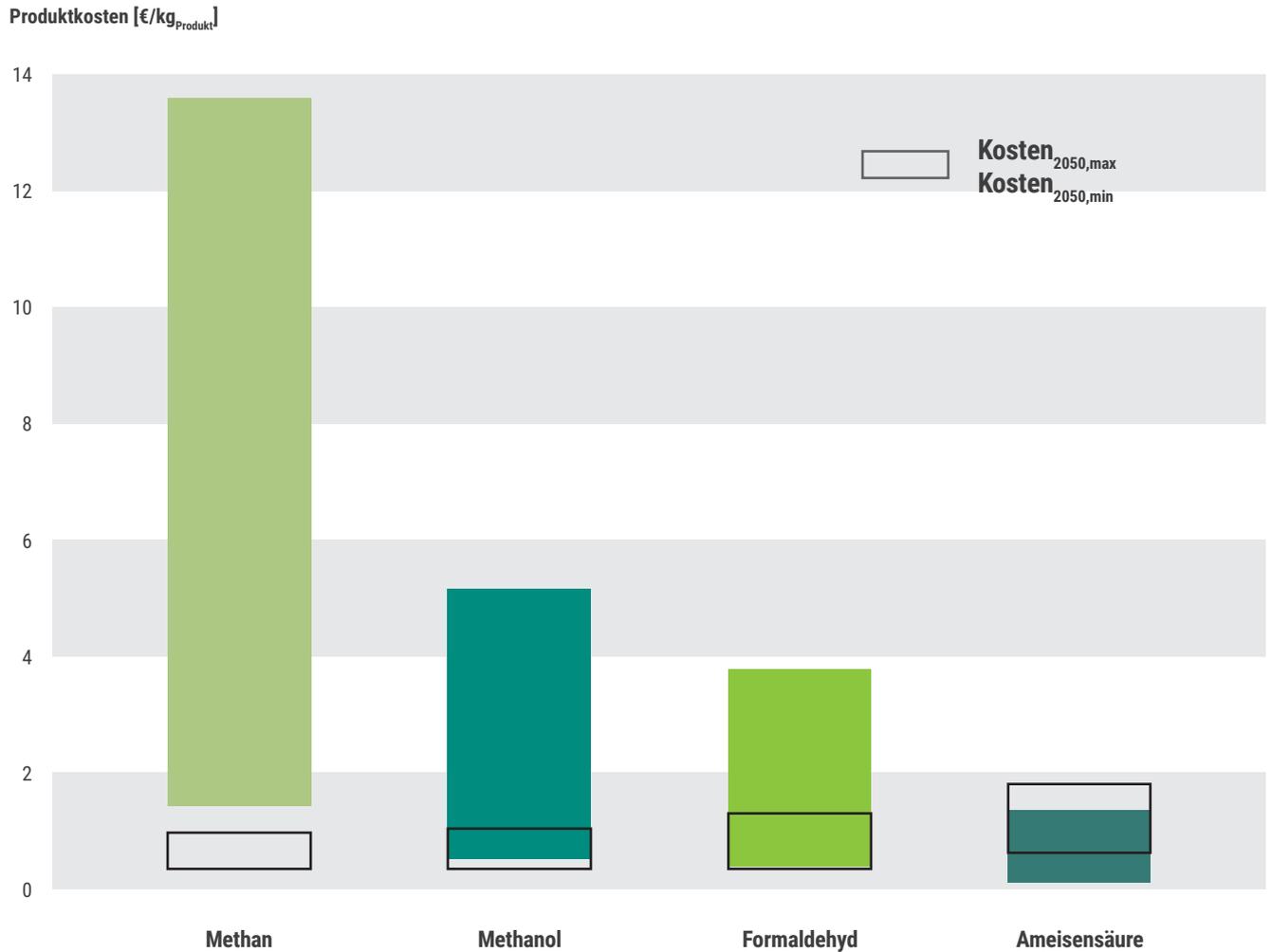


Abbildung 49: Produktkosten über Künstliche Photosynthese der Folgeprodukte Methan (grün), Methanol (dunkelgrün), Formaldehyd (hellgrün) und Ameisensäure (petrol) im Zukunftsszenario „2050“. Die prognostizierten Referenzkosten sind jeweils durch den schwarzen Rahmen dargestellt.

5.3 Fazit der Ökonomischen Bewertung

Die Künstliche Photosynthese ist zum Status quo ökonomisch nicht wettbewerbsfähig, da sie sich u. a. noch im Labormaßstab befindet. Daher ist eine Optimierung der Elektrodenkosten, der Effizienzen und vor allem der Lebenszeiten der Geräte der Künstlichen Photosynthese eine Grundvoraussetzung, um in Zukunft wirtschaftlich konkurrenzfähig zu werden. Gelingt dies, sind Wasserstoffherstellungskosten unterhalb von 3 €/kg_{H₂} zukünftig denkbar. Dies ist auch die Grundvoraussetzung, um auf einer wirtschaftlichen Basis Kohlenstoffhaltige Folgeprodukte herstellen zu können. Hierbei hat der Vergleich der vier ausgewählten Produkte (Methan, Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure) gezeigt, dass der Fokus auf Produkte gelegt werden sollte, die mit möglichst idealem stö-

chiometrischen Wasserstoff-Bedarf hergestellt werden und die gleichzeitig höherpreisig sind. Daher wurden die Methanol- und Formaldehyd-Erzeugung als interessant eingestuft. Am geeignetsten erscheint jedoch die Ameisensäure-Herstellung, da sie idealen stöchiometrischen Wasserstoffbedarf mit einem höheren Preisniveau kombiniert.

Die Berücksichtigung geeigneter Produktsysteme spielt eine elementare Rolle bei der Generierung von Business Cases für die Künstliche Photosynthese.

06

Standortanalyse



Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln verschiedene technische, ökonomische und ökologische Aspekte von Technologien der Künstlichen Photosynthese behandelt worden sind, werden in diesem Kapitel erste Analysen zur Wahl geeigneter Standorte für die entsprechenden Technologien durchgeführt. Aufgrund der weltweit sehr unterschiedlichen Verteilung der benötigten Ressourcen Solarstrahlung, Wasser, CO₂ und Fläche kann davon ausgegangen werden, dass diese auch einen signifikanten Einfluss auf die ökonomische Wettbewerbsfähigkeit und die resultierenden Umweltwirkungen haben (Haaker 2015). Hierzu werden in einem ersten Schritt relevante Standortfaktoren identifiziert und deren räumliche Verteilung auf Länderebene untersucht. Im nächsten Schritt werden verschiedene Standorttypen identifiziert und anhand des Produktionspotenzials für unterschiedliche Chemikalien untersucht. Dabei wird ebenfalls ein möglicher Standort in Deutschland in den Vergleich eingeordnet. Im letzten Schritt wird dargestellt, wie stark sich Investitionskosten für die Anlagentechnik, bis zu denen jeweils eine ökonomisch wettbewerbsfähige Produktion möglich wäre, hinsichtlich des Standortes und des Produktes unterscheidet.

6.1 Identifikation von relevanten Standortfaktoren

Technologien der Künstlichen Photosynthese basieren auf den Ressourcen Solarstrahlung, Wasser CO₂ und Fläche, um in Kombination mit metallischen und mineralischen Rohstoffen Kohlenwasserstoffe synthetisch herzustellen. Zusätzlich wer-

den industrielle Infrastrukturen sowohl für Bau und Betrieb der Anlagen als auch für den Transport der Produkte benötigt. Die benötigten Ressourcen können nicht (Solarstrahlung) oder nur unter erheblichem Zusatzaufwand (CO₂) transportiert oder aus der Atmosphäre gewonnen werden. Gleichzeitig könnte die Nutzung regionale Umweltprobleme, bzw. bestehende Knappheitsprobleme im Fall von Wasser und Fläche potenziell verstärken. Dadurch ergibt sich eine starke regionale Abhängigkeit von natürlichen Ressourcen. Diese Problematik ist vergleichbar mit dem Ausbau von erneuerbaren Energien, bei dem regionale Faktoren wie Windgeschwindigkeit oder die Strahlungsintensität große Unterschiede im Anwendungspotenzial zwischen einzelnen Regionen bedingen und gleichzeitig die verfügbare Fläche einen teilweise stark begrenzenden Faktor auf ebendieses hat (Deng *et al.* 2015). Ein Vorteil der Künstlichen Photosynthese besteht darin, dass statt Elektrizität gasförmige oder flüssige Chemikalien produziert werden, deren Transport auch über sehr lange Distanzen möglich ist, wodurch ein Handel mit den Produkten auf globaler Ebene möglich werden könnte.

Die räumliche Verfügbarkeit der Ressourcen Solarstrahlung, inklusive der benötigten Fläche zu deren Absorption, Wasser sowie CO₂ ist somit entscheidend für das Produktionspotenzial einer potenziellen Anlage, weshalb sie im Rahmen dieser Analyse in Kombination mit der Verfügbarkeit von Infrastruktur als zentrale Standortfaktoren betrachtet werden. CO₂ stellt dabei einen Sonderfall dar, weil es prinzipiell überall vorhanden ist, für die Abscheidung aus der Luft aber ein größerer Energieaufwand benötigt wird als für die Abscheidung aus Punktquellen, wodurch höhere Kosten und Umwelteinwirkungen entstehen (Kaiser *et al.* 2021).

Tabelle 14: Übersicht der für die Standortanalyse verwendeten Parameter und Datenquellen.

Ressource	Parameter	Einheit	Auflösung	Räumliche Auflösung	Zeitliche Auflösung	Datenquelle
Solarstrahlung	Global Horizontal Irradiance (GHI)	kWh/m ² *a		9 " x 9 "	Jahresdurchschnitt (2007 – 2018)	Solargis (2020)
Volllaststunden	PV Electricity Output	kWh/kWp		30 " x 30 "	Jahresdurchschnitt (2007 – 2018)	Solargis (2020)
Wasserknappheit	Available Water Remaining (AWARE)	m ³ Wasser Äquivalente/m ³ konsumiertes Wasser		0,5 ° x 0,5 °	Jahresdurchschnitt (1960 – 2010)	Boulay <i>et al.</i> (2018)
Fläche	Bare Area; Urban Area	Hektar		3 " x 3 "	2019	Buchhorn <i>et al.</i> (2020a)
CO ₂	Nicht vermeidbare Punktquellen	Anzahl		Anlagen- standorte	2019	Eigene Erhebung
Industrielle Infrastruktur	Competitive Industrial Performance (CIP) Index	Keine Einheit		Länderebene	2018	UNIDO (2019)

In weiteren Verlauf dieses Kapitels wird deshalb untersucht, wo weltweit in Bezug auf die räumliche Verfügbarkeit der benötigten Ressourcen die besten Standortbedingungen für die Anwendung von Künstlicher Photosynthese vorliegen. Gleichzeitig soll untersucht werden, in welchen Fällen durch die Anwendung von Technologien der Künstlichen Photosynthese regionale Nutzungskonkurrenzen für natürliche Ressourcen verursacht werden könnten. Die Verfügbarkeit von metallischen und mineralischen Rohstoffen wird dabei explizit nicht mitberücksichtigt, da angenommen werden kann, dass Rohstoffabbau und -bedarf durch globale Rohstoffmärkte räumlich entkoppelt sind.

Für die Anwendung der Künstlichen Photosynthese im industriellen Maßstab ist neben der Solarstrahlung ebenfalls die regionale Verfügbarkeit der Ressourcen CO₂, Frischwasser, Fläche sowie industrieller Infrastruktur elementar.

6.2 Räumliche Verteilung der Standortfaktoren

Zur Analyse der regionalen Standortfaktoren wurden die in Tabelle 14 beschriebenen Parameter und Datenbanken verwendet. Die einzelnen Datenbanken wurden in einem GIS-Modell zusammengefasst und auf Basis der größten vorhandenen Auflösung (Länderebene) für 177 Länder¹⁰ statistisch ausgewertet. In den folgenden Unterkapiteln wird eine detaillierte Beschreibung der Parameter vorgenommen sowie die Ergebnisse der räumlichen Analyse dargestellt. Die Analyse wurde mit Hilfe der Software ArcMap, Version 10.6, durchgeführt.

6.2.1 Solarstrahlung

Zur Untersuchung der verfügbaren Menge an Solarenergie wurden räumlich aufgelöste Daten zur Sonneneinstrahlung angegeben in kWh/(m²a) ausgewertet. Der verwendete Indikator *Global Horizontal Irradiance (GHI)*, umfasst sowohl die Normal- als auch die diffuse Sonneneinstrahlung wodurch er die theoretisch verfügbare Menge an Solarenergie pro Standort und Jahr angibt (Abbildung 50). Die Auflösung der Datenquelle wurde für die vorliegende Analyse entsprechend verkleinert, indem länderspezifische Mittelwerte gebildet wurden. Dies führt insbesondere in größeren Ländern, die mehrere Klimazonen abdecken, wie z. B. die USA, zu hohen Standardabweichungen. Die Korrelation

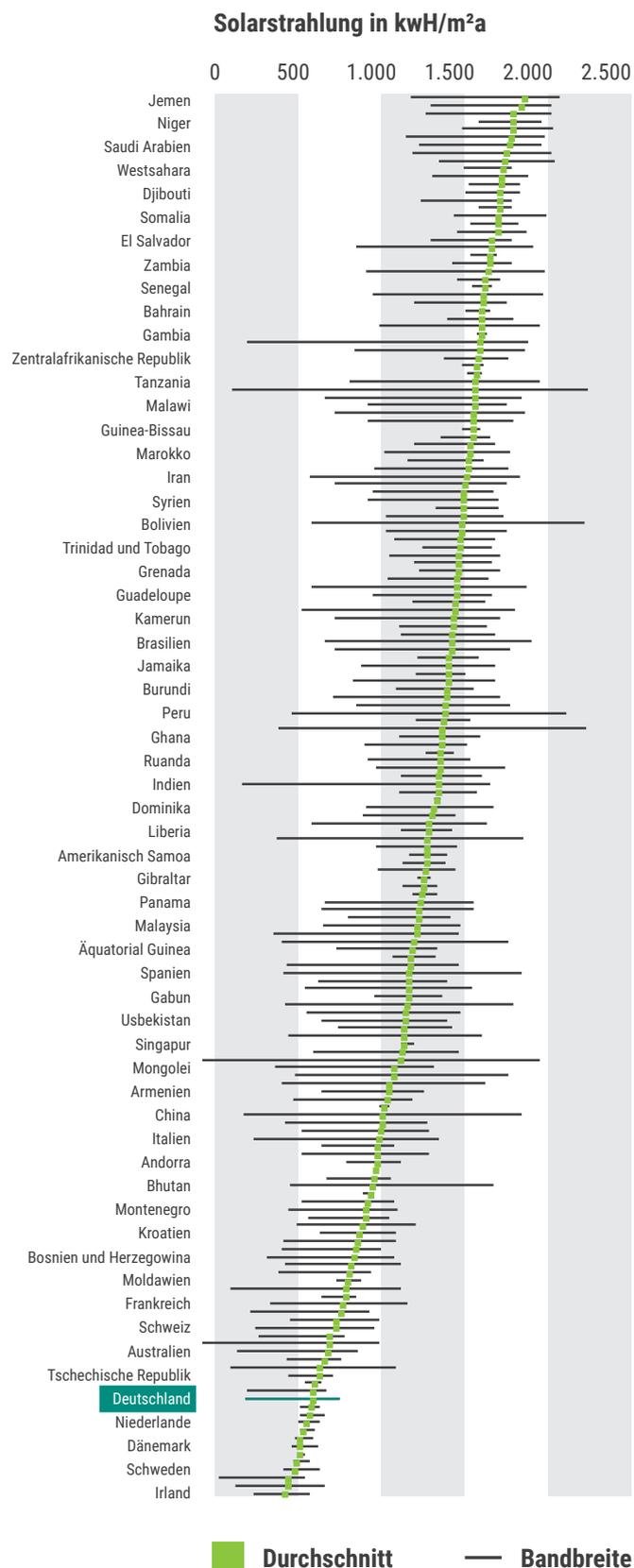


Abbildung 50: Übersicht über Mittelwerte und Bandbreiten der jährlich theoretisch verfügbaren Solarstrahlung in kWh/m² auf Länderbasis; (Datenquelle: (Solargis 2020)).

¹⁰ Kleinst-, Stadt- und Inselstaaten wurden dabei nicht berücksichtigt.

zwischen Mittelwert und Maximum von größer 0,9 zeigt allerdings, dass sich in Ländern mit einem höheren Mittelwert tendenziell an einem Großteil der Standorte bessere Standortbedingungen vorherrschen. Ein höherer Mittelwert ist demnach vorrangig auf bessere Strahlungsbedingungen im gesamten Land zurückzuführen und nur teilweise auf eine größere Varianz ebendieser. Deshalb werden im Rahmen dieser Analyse die Mittelwerte als hinreichend genau betrachtet, um die analysierten Länder basierend auf den Strahlungsbedingungen in einer ersten Näherung zu vergleichen.

Die länderspezifischen Mittelwerte liegen zwischen 920 (Irland) und 2360 (Jemen) kWh/m². Deutschland befindet sich mit 1084 kWh/m² im unteren Viertel. Die mittlere Standardabweichung liegt bei 85 kWh/m², also zwischen 4 und 9 %. Zur Klassifikation der Länder werden diese auf Basis der Mittelwerte in Quartile eingeteilt (Tabelle 15). Die Bandbreiten der Top-Gruppe und des oberen Mittelfeldes sind im Vergleich zum unteren Mittelfeld und der niedrigsten Gruppe deutlich kleiner. Die Länder in den oberen beiden Gruppen weisen somit eine deutlich geringere Streuung, bzw. geringere Unterschiede der Standortqualität in Bezug auf die Solarstrahlung auf.

Tabelle 15: Einteilung der länderspezifischen GHI-Mittelwerte in Quartile.

Gruppe	Obere Grenze [kWh/m ²]	Untere Grenze [kWh/m ²]	Länderbeispiel
Top-Gruppe (T)	2360	2034	Namibia
Oberes Mittelfeld (OM)	2031	1845	Argentinien
Unteres Mittelfeld (UM)	1836	1480	Griechenland
Niedrigste Gruppe (N)	1478	924	Deutschland

6.2.2 Wasser

Die Verfügbarkeit von Frischwasser wurde mit Hilfe der AWARE (Available Water Remaining) - Methode analysiert, welche sich als Bewertungsmethode für Wasserknappheit auf regionaler Ebene (Boulay *et al.* 2018) und in Lebenszyklusanalysen (Schomberg *et al.* 2021) etabliert hat. Die Wasserknappheit wird dabei mit Bezug auf die regionalen Verhältnisse bestimmt und in das Verhältnis mit anderen Regionen gesetzt.

Basierend auf regional aufgelösten Daten zu Wasserverfügbarkeit und -verbrauch wird berechnet, welche Mengen an Wasser nach Entnahme durch verschiedene Nutzer (Ökosysteme, Haushalte und Industrie) in einem Einzugsgebiet, abgegrenzt durch Wasserscheiden, für weitere Nutzer verfügbar sind. Ein Vergleich zwischen verschiedenen Einzugs-

gebieten wird ermöglicht, indem der resultierende Wert mit Hilfe des globalen Durchschnitts gewichtet und auf einer logarithmischen Skala eingeordnet wird. In einem Einzugsgebiet mit einem AWARE-Faktor von größer 10 steht demnach für einen weiteren Nutzer 10-Mal weniger Wasser zur Verfügung als im globalen Durchschnitt. Ab diesem Wert kann davon ausgegangen werden, dass in dem jeweiligen Einzugsgebiet Wasserknappheit vorherrscht. Folglich führt die zusätzliche Nutzung der Ressource Wasser durch Technologien der Künstlichen Photosynthese zu Nutzungskonkurrenzen mit bereits existierenden Verbrauchern.

Die Berechnung auf Ebene der Einzugsgebiete bedingt, dass sich in einem Land mehrere Einzugsgebiete befinden können. Deshalb wurden für jedes Land ein minimaler, mittlerer und maximaler Indikatorwert für die Wasserverfügbarkeit berechnet. Eine Einteilung in Quartile wäre aufgrund des betrachteten Grenzwertes von 10 wenig aussagekräftig, weshalb die Ergebnisse der Länderanalyse nach der Wahrscheinlichkeit für auftretenden Wasserstress klassifiziert wurden (Tabelle 16). Beispielsweise wird Deutschland in der Gruppe für möglichen Wasserknappheit eingruppiert, da der mittlere AWARE-Faktor bei 1 und der Maximalwert bei 50 liegt. Generell herrscht somit keine Wasserknappheit vor, in bestimmten Einzugsgebieten kann dies aber vorkommen. Im Gegensatz dazu existiert in Namibia kein Einzugsgebiet, in dem keine Wasserknappheit vorherrscht. Insgesamt halten sich die Länder, in denen Wasserknappheit vorliegt oder wahrscheinlich ist die Waage mit Ländern, in denen dies unwahrscheinlich ist oder nicht vorkommt.

Tabelle 16: Eingruppierung der länderspezifischen Mittelwerte für den AWARE-Faktor nach Wahrscheinlichkeit für auftretenden Wasserstress.

Gruppe	Beschreibung anhand des AWARE Faktors	Anzahl der Länder	Relative Aufteilung	Länderbeispiel
Keine Wasserknappheit (T)	Maximum < 10	28	16 %	Österreich
Wasserknappheit möglich (OM)	Maximum > 10 und Mittelwert < 10	55	31 %	Kanada
Wasserknappheit wahrscheinlich (UM)	Maximum und Mittelwert > 10	66	37 %	Australien
Wasserknappheit (N)	Minimum > 10	29	16 %	Namibia

6.2.3 Fläche

Die Relevanz des Flächenbedarfs zur sonnenbasierten Energiewandlung wurde bereits für den Bau und die Anwendung von Photovoltaik-Anlagen aufgezeigt (Capellán-Pérez *et al.* 2017; Tröndle *et al.* 2019). Konkurrenzen zwischen anderen Landnutzungsformen, wie beispielsweise der Landwirtschaft, und sozioökonomische Faktoren werden dabei als begrenzende Faktoren für das Potenzial für Freiflächenanlagen angesehen (Sacchelli *et al.* 2016).

Im Rahmen dieser Analyse sollen etwaige Nutzungskonkurrenzen vermieden werden, indem die Fläche, welche zur Strahlungsabsorption benötigt wird, ohne eine Nutzungsänderung der bestehenden Form der Flächennutzung gedeckt wird. Deshalb wurde für zwei aus der PV-basierten Stromproduktion bekannten Nutzungsszenarien, nämlich der Installation auf Freiflächen und der Nutzung von Gebäudeflächen, analysiert, wie viel noch verfügbare Fläche aktuell auf Länderbasis vorhanden wäre.

Zu diesem Zweck wurden die beiden Flächenkategorien Bare/Sparse Vegetation¹¹ und Urban/Built up¹² von (Buchhorn *et al.* 2020a) auf Länderebene analysiert. Eine weitere Differenzierung der Gebäude wurde aus Umfangsgründen nicht vorgenommen, genauso wie die Berücksichtigung von topografischen Gegebenheiten. Deshalb können die Ergebnisse der Flächenverfügbarkeit nur als grobe Richtwerte angesehen werden. In Verbindung mit den Daten zur Sonneneinstrahlung können sie dennoch Auskunft darüber liefern, an welchen vielversprechenden Solarstandorten potenzielle Nutzungskonkurrenzen für Fläche zu erwarten sind, bzw. in welchen Regionen sich welches Nutzungsszenario aufgrund der zur Verfügung stehenden Flächen am besten eignen könnte.

6.2.4 CO₂-Quellen

Prinzipiell stehen für die Bereitstellung von CO₂ industrielle Punktquellen und die Atmosphäre zur Verfügung. CO₂-Punktquellen können weiterhin in technisch vermeidbare (z. B. Kohlekraftwerke) und unvermeidbare (z. B. Zementwerke) unterteilt werden. Erstere werden im Rahmen dieser Studie als nicht relevant angesehen, da die Vermeidung von Emissionen Priorität vor ihrer Verwendung haben soll.

Für die Analyse der zur Verfügung stehenden CO₂-Punktquellen wurden im ersten Schritt Daten zu Standorten von unvermeidbaren industriellen Punktquellen nach (Kaiser und Bringezu 2020; Müller *et al.* 2020b) auf globaler Ebene erhoben (Tabelle 17). Als Datenquellen dienten Studien und von Branchenverbänden veröffentlichte Datenbanken. Zur Identifikation von Stahlwerken mit Hochöfen standen nur begrenzt öffentlich zugängliche Daten zur Verfügung. Deshalb wurden Unternehmensberichte der 50 größten Stahlproduzenten analysiert, um relevante Standorte zu

Tabelle 17: Identifizierte CO₂-Punktquellen.

CO ₂ -Quelle	Identifizierte Standorte	Datenquellen
Müllverbrennungsanlagen	600	ISWA (2012); UBA (2018)
Stahlwerke mit Hochofen	115	OECD (2019); Worldsteel (2020)
Zementwerke	1561	Cemnet (2019); UBA (2018)

identifizieren. Mit Hilfe der so identifizierten Standorte können ca. 30 % der globalen Produktionskapazitäten abgedeckt werden. Für die Länder in Europa und Nordamerika sowie Japan ist kann dabei die Genauigkeit der Daten deutlich besser eingeschätzt werden als in anderen Regionen.

Im nächsten Schritt wurde die Anzahl an CO₂-Quellen auf Länderebene analysiert und analog zu den vorherigen Analyseschritten die Ergebnisse in vier Quantile eingeteilt (Tabelle 18). In einem Großteil der Länder konnte keine unvermeidbare CO₂-Quelle identifiziert werden, weshalb die niedrigste Gruppe in Bezug auf die Länderanzahl überrepräsentiert ist. Grundsätzlich unterscheiden sich die Länder um mehrere Größenordnungen untereinander, was auf die Bevölkerungszahl und den Industrialisierungsgrad zurückzuführen ist. Deutschland ist mit 126 Quellen im obersten Quartil einzuordnen.

Tabelle 18: Einteilung der Anzahl an globalen unvermeidbaren CO₂-Punktquellen in Quartile.

CO ₂ -Quelle	Obere Grenze [Anzahl Punktquellen]	Untere Grenze [Anzahl Punktquellen]	Anzahl der Länder	Länder-Beispiel
Top-Gruppe (T)	189	13	43	Indien
Oberes Mittelfeld (OM)	12	4	40	Tschechische Republik
Unteres Mittelfeld (UM)	3	2	33	Kroatien
Niedrigste Gruppe (N)	1	0	61	Bolivien

¹¹ Definition: Flächen mit freiliegendem Boden, Sand oder Steinen, die zu keinem Zeitpunkt des Jahres zu mehr als 10 % mit Vegetation bedeckt sind (Buchhorn *et al.* 2020b).

¹² Definition: Flächen, welche durch Gebäude oder anderen Menschengemachte Strukturen bedeckt sind (Buchhorn *et al.* 2020b).

6.2.5 Infrastruktur und Industrie

Die Abkehr von einer fossilen Rohstoffbasis hinzu auf regenerativer Basis produzierten Rohstoffen erfordert neuartige sowie zusätzliche Wertschöpfungsschritte und Produktionsanlagen. Im ersten Teil dieser Studie wurde gezeigt, dass Technologien der Künstlichen Photosynthese dabei einen hohen technischen Komplexitätsgrad aufweisen. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass für die Installation und den Betrieb der Anlagen im Industriemaßstab entsprechende Infrastruktur und Know-How benötigt wird. Gleichzeitig bieten diese Technologien Ländern die Möglichkeit, ihre Standortvorteile in Bezug auf die genannten natürlichen Ressourcen zu nutzen und die hergestellten Produkte zu exportieren, wofür wiederum Transportinfrastruktur und ein Anschluss an internationale Märkte benötigt wird. Um diese Aspekte in der Standortanalyse zu berücksichtigen, wurde der Competitive Industrial Performance (CIP) Index der United Nations Industrial Development Organisation (UNIDO) genutzt. Mit Hilfe dieses Index werden Volkswirtschaften auf Basis ihrer Produktionsfähigkeit, der vorhandenen Produktionstiefe und -komplexität sowie der relativen Wertschöpfung bewertet. Der Indikator wird genutzt, um die industrielle Wettbewerbsfähigkeit zu bewerten, wofür das Vorhandensein von entsprechender Infrastruktur und Know-How eine große Rolle spielt (UNIDO 2019). Ein niedriger CIP Wert lässt demnach darauf schließen, dass eine industrielle Anwendung der Künstlichen Photosynthese nicht ohne zusätzliche Investitionen in Infrastruktur und Ausbildung möglich wäre. Diese können im Falle eines hohen CIP-Wertes zwar nicht ausgeschlossen werden, aufgrund der vorhandenen Strukturen würden sie aber potenziell geringer ausfallen. Die Einteilung in Quartile zeigt, dass Länder des globalen Nordens in dieser Kategorie tendenziell besser abschneiden als die des globalen Südens.

6.3 Standorttypen und Fallbeispiele

Die Daten zur Ressourcenverfügbarkeit wurden in einem GIS-Modell zusammengefasst und jeweils für die 177 betrachteten Länder ausgewertet. Die Länder wurden so auf Basis der Verfügbarkeit der sechs beschriebenen Ressourcen charakterisiert. Im nächsten Schritt wurden typische Kombinationen von Standortfaktoren identifiziert, um vier repräsentative Beispielstandorte auszuwählen, welche als Ausgangsbasis für die weiteren Analysen dienen.

Die Solarstrahlung als alleiniger Energielieferant für die Reaktion wird als wichtigster Standortfaktor angesehen, der zusätzlich nicht technisch veränder- bzw. beeinflussbar ist. Deshalb wurde ausgehend von der Zuordnung der Länder zu den Quartilen der Solarstrahlung deren Quartilszugehörigkeit für die Verfügbarkeit der weiteren Ressourcen untersucht (Abbildung 51). Beispielsweise werden die Länder in der Top Gruppe der Solarstrahlung zu 67 % dem unteren Mittelfeld (-) und zu 27 % der niedrigsten Gruppe (-)

Tabelle 19: Einteilung des Competitive Industrial Index (CIP) in Quartile.

CIP	Obere Grenze	Untere Grenze	Länderbeispiel
Top-Gruppe (T)	0,51	0,0974	Deutschland
Oberes Mittelfeld (OM)	0,0969	0,035	Indien
Unteres Mittelfeld (UM)	0,034	0,0096	Namibia
Niedrigste Gruppe (N)	0,0093	0	Eritrea

für die Wasserverfügbarkeit zugeordnet. Gleichzeitig verfügen 55 % der Länder über vergleichsweise viele CO₂-Quellen (Top Gruppe (++, 13 %) oder Oberes Mittelfeld (+, 42 %)). Dagegen befinden sich über 50 % der Ländern in der niedrigsten Gruppe (--) oder im unteren Mittelfeld (-) in Bezug auf bebaut Fläche und Infrastruktur, verfügen also über verhältnismäßig wenig urbane Fläche und industrielle Infrastruktur. Im Gegensatz dazu werden mehr als die Hälfte der Länder in der niedrigsten Gruppe der Strahlungsintensität für die sonstigen Ressourcen der Top-Gruppe oder dem oberen Mittelfeld zugeordnet, mit Ausnahme der verfügbaren freien Fläche. Insbesondere für die industrielle Infrastruktur und die vorhandenen CO₂ Quellen weisen die Länder der Gruppe der niedrigsten Strahlungsintensität die höchsten Werte auf. Insgesamt zeigen die analysierten Daten, dass Länder mit geringer Verfügbarkeit an Solarstrahlung ebenfalls über vergleichsweise wenig freie Fläche verfügen, aber gleichzeitig die Verfügbarkeit von Wasser, CO₂, industrieller Infrastruktur und urbaner Fläche besser ist als in Quartilen höherer Solarstrahlung. Es besteht somit ein genereller Zielkonflikt zwischen der Verfügbarkeit von Solarstrahlung und sonstigen Ressourcen.

Da sich die Qualität der Ressourcenverfügbarkeit stark zwischen den betrachteten Ländern und Ressourcen unterscheidet, müssen bei der Standortwahl voraussichtlich Kompromisse eingegangen werden. Gleichzeitig sind mögliche Nutzungskonkurrenzen um die natürlichen Ressourcen Wasser und Fläche unterschiedlich zu bewerten. Im obersten Strahlungsquartil ist Wasserstress für über 90 % der Länder wahrscheinlich oder sicher, gleichzeitig sind mehr als 50 % der hier eingruppierten Länder in der Top Gruppe für freie Fläche, weshalb tendenziell viel freie Fläche zur Verfügung stehen würde. Im Gegensatz dazu weisen im niedrigsten Quartil über 80 % der Länder keine bis wenig Wasserstress auf, wohingegen über 60 % der Länder über wenig bis sehr wenig freie Fläche verfügen. Für Regionen mit hoher Solarstrahlung ist also von Nutzungskonkurrenzen für Wasser auszugehen, während dies in Regionen mit geringerer Sonneneinstrahlung eher auf freie Fläche zutrifft. Allerdings steht in letzteren mehr bebaut Fläche zur Verfügung, was



Abbildung 51: Typisierung der untersuchten Länder in Bezug auf die Verfügbarkeit von Ressourcen, welche für die Künstliche Photosynthese benötigt werden. Ausgangspunkt bildet die Einteilung in Quartile bzgl. der verfügbaren Solarstrahlung. Die Balken innerhalb der vier Kästen zeigen an, wie die Länder eines Quartils für die Solarstrahlung in Bezug auf die Verfügbarkeit der weiteren Ressourcen jeweils eingeordnet werden können. (- = sehr schlecht, bzw. niedrigste Gruppe; - = schlecht, bzw. unteres Mittelfeld; + = gut, bzw. oberes Mittelfeld; ++ = sehr gut, bzw. Top Gruppe).

Möglichkeit für die Integration in Gebäude bietet. Zumindest in Küstengebieten könnte Wasserknappheit mit Hilfe von Meerwasserentsalzung begegnet werden.

Insgesamt existiert kein Land, das in allen Kategorien der Top Gruppe zugeordnet werden kann. Ein optimaler Standort kann somit mit Hilfe der vorliegenden Daten nicht identifiziert werden. Gleichzeitig befinden sich zwei Länder in fünf Kategorien in der Top Gruppe (Australien, Mexiko; niedrigere Einordnung für Wasser) und vier Länder in vier der sechs Kategorien in der Top Gruppe (Algerien, China, Saudi-Arabien, Südafrika und die USA; niedrigere Einstufungen im Bereich Solarstrahlung, Infrastruktur oder Wasser).

Bei der regionalen Ressourcenverfügbarkeit zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den Ressourcen Solarstrahlung sowie CO₂, Frischwasser und industrieller Infrastruktur. Ein Standort, der im internationalen Vergleich für alle Ressourcen eine sehr gute oder gute Verfügbarkeit aufweist konnte nicht identifiziert werden.

Der Einfluss der Standortfaktoren auf das Produktionspotenzial für Technologien der Künstlichen Photosynthese soll deshalb im weiteren Verlauf anhand von möglichst repräsentativen Standorttypen untersucht werden. Diese werden definiert, in dem für jedes Quartil der Solarstrahlung ein Land ausgewählt wird, das sich für die Verfügbarkeit der weiteren Ressourcen in den Gruppen mit dem größten relativen Anteil befindet (Tabelle 20). So werden jeweils die typischen Standortbedingungen innerhalb eines Strahlungsquartils mit Hilfe von vier Beispielstandorten repräsentiert.

Tabelle 20: Merkmale der Beispielstandorte (T = Top Gruppe, OM = Oberes Mittelfeld, UM = Unteres Mittelfeld, N = Niedrigste Gruppe). 1In diesem Quartil existiert kein Land, welches sich für alle Ressourcen im am häufigsten vorkommenden Quartil befindet. Deshalb wurde für die freie Fläche das zweithäufigste Quartil berücksichtigt.

Land	Ressourcenverfügbarkeit					
	Strahlung	Wasser	Freie Fläche	Urbane Fläche	CO ₂	CIP
Kenia	T	UM	T	OM	OM	N
Bolivien	OM	OM	T (satt UM)	UM	N	UM
Spanien	UM	UM	OM	T	T	T
Deutschland	N	OM	UM	T	T	T

6.4 Produktionspotenzial in Abhängigkeit von Produkt, Energie und Fläche

Das Produktionspotenzial an den Beispielstandorten wird anhand der möglichen Produktionsmenge und des daraus resultierenden Produktionswertes für verschiedene Chemikalien auf Jahresbasis berechnet. Zusätzlich werden die genutzte Fläche und die Solar-to-Chemical Effizienz (STC) variiert. Auf diese Weise können Aussagen darüber getroffen werden, welchen Einfluss die einzelnen Faktoren auf das standortabhängige Produktionspotenzial und davon ausgehend ebenfalls auf die Wirtschaftlichkeit haben.

In Bezug auf die aktuellen und zukünftigen Kosten der Anlagen für die Künstliche Photosynthese existieren aktuell keine ausreichenden Daten und aufgrund der notwendigen Hochskalierungen sind Abschätzung zusätzlich mit großen Unsicherheiten verbunden. Deshalb werden aufbauend auf den berechneten Produktionspotenzialen Abschätzungen für einen Break-even CapEx (BeC) durchgeführt. Dieser sagt aus, wie hoch die Investitionskosten der Anlagen maximal sein dürften, um bei aktuellen Marktpreisen die untersuchten Chemikalien wettbewerbsfähig mit Hilfe von Künstlicher Photosynthese produzieren zu können. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe einer entsprechend modifizierten Formel für Energiegestehungskosten nach (Konstantin 2017) (siehe Anhang A-3 – Berechnung des Break-even CapEx).

6.4.1 Beschreibung der Annahmen

Während die Solarstrahlung für das mögliche Produktionspotenzial eine entscheidende Rolle spielt, wird für eine wirtschaftliche Betrachtung späterer Anlagen ebenfalls die jeweilige Auslastung benötigt. Als erste Näherung für mögliche Auslastungen von zukünftigen Photo(bio)elektrochemischen Zellen wurden Daten für die Volllaststundenzahl von Photovoltaikanlagen herangezogen (Tabelle 21), da diese ebenfalls maßgeblich von Intensität und zeitlicher Verfügbarkeit der Solarstrahlung abhängen. Die angenommenen Werte wurden mit Hilfe der theoretisch verfügbaren Solarstrahlung in zeitlicher Auflösung und verschiedenen Nebenbedingungen, z. B. wolkenbedingte Schattenbildung, bestimmt (SolarGIS 2020). Die standortspezifischen Unterschiede in der Strahlungsintensität und -dauer führen dazu, dass sich die Anlagenauslastung zwischen der niedrigsten und der Top Gruppe um 58 % unterscheiden.

Zusätzlich zur benötigten Solarstrahlung müssen für Produktionssysteme der Künstlichen Photosynthese thermische (CO₂-Abscheidung) und elektrische Energie (CO₂-Abscheidung, ggf. Meerwasserentsalzung über Reverse Seawater Osmosis (RSWO)) bereitgestellt werden. Die Menge der benötigten thermischen und elektrischen Energie ist dabei abhängig von den jeweiligen Standortbedingungen. Für den Vergleich der vier identifizierten Standorttypen wurde angenommen, dass es sich um möglichst autarke Produktionssysteme handelt. Der für die Prozesse benötigte Energiebedarf muss deshalb jeweils auf einer einheitlichen Bilanzfläche und vollständig durch Solarstrahlung gedeckt werden. Falls sich ein Standort bei der Wasser- oder CO₂-Verfügbarkeit in einem der unteren beiden Quartile befindet, wurde angenommen, dass das benötigte Wasser mit Hilfe von Meerwasserentsalzung und das CO₂ durch atmosphärische Abscheidung gewonnen wird. Dementsprechend steht weniger der auf die Bilanzfläche eingestrahltene Sonnenenergie für die eigentliche Photosynthese zur Verfügung. Für die Bereitstellung von elektrischer und thermischer Energie für die CO₂-Abscheidung und Meerwasserentsalzung wurde die Solar-to-Electricity Effizienz einer Monokristallinen Siliziumzelle von 14 % und eine elektrisch betriebene Wärmepumpe mit einem Wirkungsgrad von 250 % angenommen. Genauere Prozessdaten befinden sich im Anhang (Anhang A-2 – Prozessdaten der Hintergrundsysteme).

Der benötigte Energieinput für die Synthese der Chemikalien wurde mit Hilfe der jeweiligen Bildungsenthalpie in Verbindung mit einer Bandbreite für die Solar-to-Chemical Effizienz von 0,1 % bis

Tabelle 21: Strahlungsenergie und Volllaststunden pro Jahr für die unterschiedlichen Beispielstandorte; Datenquelle: (Solargis 2020).

	Kenia	Bolivien	Spanien	Deutschland
Solarstrahlung [kWh/m ² a]	2.110	1.982	1.667	1.085
Volllaststunden [kWh/MWp a]	1.627	1.630	1.551	1.040
Auslastung	19 %	19 %	18 %	12 %

10 % berechnet. Diese bildet sowohl den aktuellen technologischen Stand als auch zukünftige Entwicklungsschritte ab, analog zur Szenarioanalyse in der ökologischen und ökonomischen Analyse. Die verschiedenen Größen der Bilanzflächen bilden drei mögliche Nutzungsszenarien ab, nämlich Gebäudeintegration (50 m²), kleine Freifläche (10.000 m²) und große Freifläche (1.000.000 m²) (Tabelle 22). Ausgehend von den Ergebnissen der technologischen und ökonomischen Analyse wurden für den Vergleich die Chemikalien Wasserstoff (H₂) sowie zwei gasförmige (Methan (CH₄), Ethen (C₂H₄) und drei flüssige Kohlenwasserstoffe (Methanol (CH₃OH), Ameisensäure (HCOOH) und Ethanol (C₂H₅OH) als mögliche Produkte betrachtet.

Da bisher noch keine evaluierbare Pilot- oder Demonstrationsanlagen zur Abschätzung der Produktionskosten von Technologien der Künstlichen Photosynthese existieren, wird im Rahmen der Standortanalyse der ökonomische Wert der Produkte durch aktuelle Marktpreise für die ausgewählten Chemikalien bestimmt (Tabelle 23) und zur Berechnung des BeC verwendet. Darüber hinaus können sich aufgrund der unterschiedlichen Aggregatzustände der Chemikalien unter Normalbedingungen die Aufbereitungs- und Transportkosten deutlich unterscheiden. So werden gasförmige Chemikalien hauptsächlich Leitungsgebunden, z. B. über Pipelines transportiert, wofür entsprechende Infrastruktur benötigt wird. Dadurch können die Transportkosten einen signifikanten Einfluss auf die Produktionskosten haben (Prognos AG 2020). Da in der aktuellen Analyse die genauen Standorte und Transportrouten unbekannt sind und keine ausreichenden Daten über die Produktkonzentrationen und draus abgeleitet den Energieaufwand zur Produktaufbereitung vorliegen, konnten diese jedoch noch nicht in die Berechnung integriert werden.

Tabelle 22: Parametervariation für die Berechnung des Produktionspotenzials.

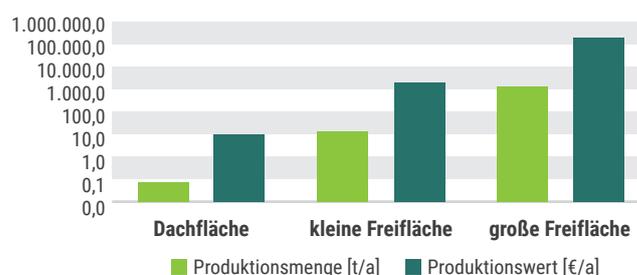
Parameter	Varianten		
Fläche	50 m ²	10.000 m ² (1 ha)	1.000.000 m ²
Solar-to-Chemical Effizienz	0,1 %	1 %	10 %

Tabelle 23: Kostendaten für die untersuchten Chemikalien, jeweils in technischer Reinheit.

Chemikalie	Preis [€/t]	Quelle
Ameisensäure (85 % Reinheit)	552	ChemBid (2021)
Ethanol	417	Finanzen.Net (2021b)
Ethylen	968	KI Web (2021)
Methan	169	Finanzen.Net (2021a)
Methanol	322	Methanex (2021)
Wasserstoff	1.500	Prognos AG (2020)

6.4.2 Produktionspotenzial

Sowohl die mögliche Produktionsmenge als auch der Produktionswert unterscheiden sich deutlich zwischen den einzelnen Nutzungsszenarien, wie am Beispiel Methan in Abbildung 52 gezeigt wird. Für den Wert der STC von 1 % können an einem Standort im obersten Strahlungsquartil auf einer Dachfläche 70 kg Methan pro Jahr produziert werden, was einem Produktionswert von 10 € entspricht. Im Gegensatz dazu liegen die möglichen Produktionsmengen und -werte bei Nutzung einer Freiflächenanlage um mehrere Größenordnungen (14, bzw. 1.360 t/a; 1.927, bzw. 192.700 €/a) darüber.

Abbildung 52: Produktionsmenge und -wert für die Produktion von Methan für unterschiedliche Flächentypen. Beispielstandort: Kenia, Solar-to-Chemical Effizienz = 1 %; Dachfläche = 50 m², kleine Freifläche = 1 ha, große Freifläche = 1 km².

Die Steigerung der STC hat einen vergleichbaren Effekt auf Produktionsvolumen und -wert wie die Vergrößerung der Anwendungsfläche (Abbildung 53), wobei in diesem Fall die eintreffende Strahlungsenergie effizienter verwertet wird, anstatt die absorbierte Energiemenge zu erhöhen. Aufgrund der aktuell noch niedrigen Werte für die STC besteht hier großes

Potenzial zur Steigerung der möglichen Produktionsmengen und -werte. Für den Beispielstandort Kenia ließe sich bei einer STC von 10 % mit einer Produktionsmenge von 13.096 t/a ein Produktionswert von 1,2 Mio. € pro km² und Jahr erreichen.

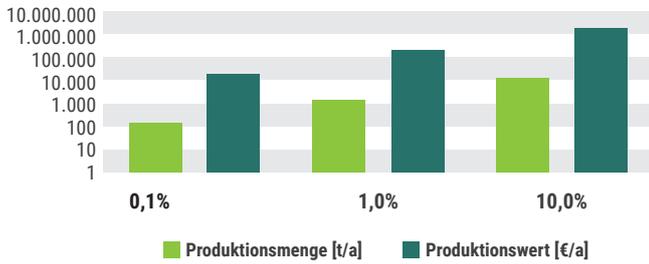


Abbildung 53: Produktionsmenge und -wert für die Produktion von Methan in Abhängigkeit der Solar-to-Chemical Effizienz. Beispielstandort: Kenia, Anwendungsfall: Große Freifläche (1 km²).

Der Vergleich zwischen den verschiedenen Chemikalien zeigt, dass sich sowohl die mögliche Produktionsmenge als auch der Wert deutlich unterscheiden. Der erzielbare Produktionswert liegt zwischen 191.740 (Methan) und 4.454.000 (Ameisensäure) €/km²*a). Mit der Produktion von Ameisensäure können demnach die höchsten Produktionsmengen und -werte erreicht werden, während die Herstellung von Methan den geringsten Produktionswert aufweist (Abbildung 54). Diese Unterschiede sind in Bezug auf die Produktionsmenge auf die Energiedichte der Chemikalien und somit den benötigten Energieinput und in Bezug auf den Produktionswert auf die Anzahl aktuell benötigter Verarbeitungsschritte zurückzuführen. Der derzeit hohe Verkaufspreis von Wasserstoff ermöglicht beispielsweise, dass trotz der geringen Produktionsmenge ein vergleichsweise hoher Produktionswert erreicht werden. Mit der Basis-

chemikalie Methanol, die aktuell größtenteils auf Basis von Methan produziert wird, könnte ein um einen Faktor 5 höhere Produktionswerte als für Methan erzielt werden.

Im Gegensatz zu den Parametern Fläche und STC sowie der produzierten Chemikalien hat die Wahl des Beispielstandortes einen geringeren Einfluss auf Produktionsmengen und -werte (Abbildung 55). Nichtsdestotrotz unterscheiden sich die Ergebnisse für die einzelnen Chemikalien zwischen dem Beispielstandort aus der Top Gruppe (Kenia) und Deutschland um einen Faktor zwischen 1,5 und 2. Der mittlere Unterschied zwischen den Beispielstandorten beträgt zwischen 15 % (Kenia vs. Bolivien), 10 % (Bolivien vs. Spanien) und 54 % (Spanien vs. Deutschland).

Das produzierte Produkt und die Solar-to-Chemical Effizienz sind die entscheidenden Parameter für das ökonomische Potenzial der analysierten Technologien der Künstlichen Photosynthese. Sie haben einen signifikant größeren Einfluss als die untersuchten regionalen Standortfaktoren.

Weiterhin wird deutlich, dass die Unterscheidung zwischen der Wasser- und CO₂-Quelle bei den betrachteten Beispielen keinen so großen Einfluss auf das resultierende Produktionspotenzial hat, dass sich eine niedrigere Verfügbarkeit von

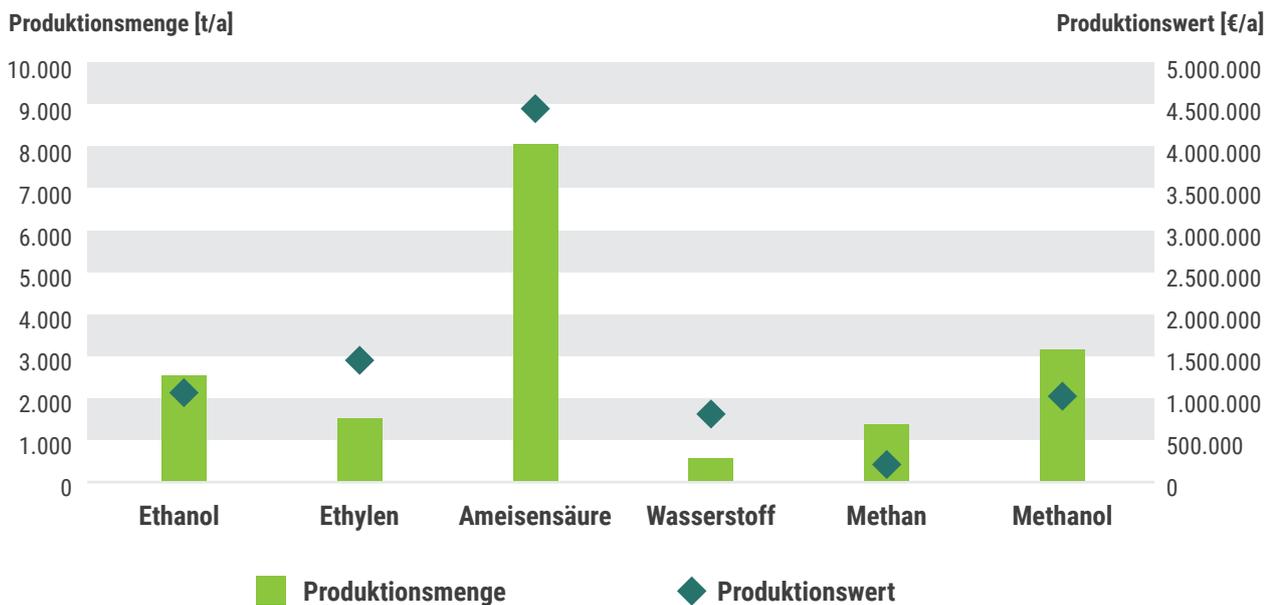


Abbildung 54: Produktionsmenge und -wert für die Produktion von verschiedenen Chemikalien pro Jahr. Beispielstandort: Kenia, Anwendungsfall: Große Freifläche (1 km²); Solar-to-Chemical Effizienz: 1 %.

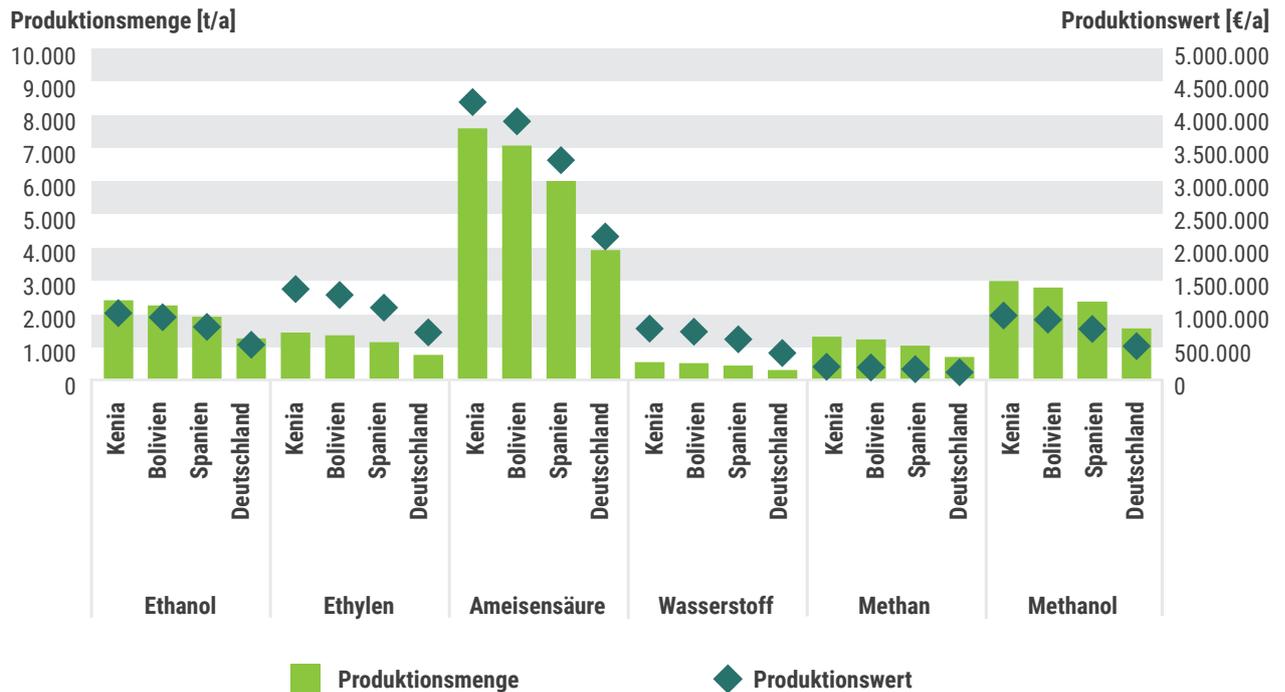


Abbildung 55: Produktionsmenge und -wert pro Jahr für die Produktion verschiedener Chemikalien an den unterschiedlichen Beispielstandorten. Anwendungsfall: Große Freifläche (1 km²); Solar-to-Chemical Effizienz: 1 %.

Solarstrahlung durch die bessere Verfügbarkeit von CO₂ und Wasser nennenswert nivellieren lassen würde. Dies wird deutlich anhand des Vergleiches der Standorte Bolivien (Meerwasserentsalzung, DAC) und Spanien (Frischwasser, Punktquelle). Selbst wenn der zusätzliche Energiebedarf für die Meerwasserentsalzung und atmosphärischen Abscheidung auf derselben Bilanzfläche bereitgestellt wird, überlagert dies nicht den Vorteil, durch die höhere Menge an verfügbarer Solarstrahlung.

Unter den regionalen Standortfaktoren sind die Intensität der Solarstrahlung sowie die verfügbare Fläche die dominanten Faktoren für das ökonomische Potenzial. Eine schlechtere Verfügbarkeit von Frischwasser und CO₂ lässt sich durch bessere Strahlungsbedingungen in Kombination mit Entsalzungsanlagen, bzw. DAC ökonomisch mehr als ausgleichen.

Nachdem gezeigt wurde, welchen Einfluss Anwendungsfläche, STC, Produkt und die Standortbedingungen auf die Produktionsmengen und -werte für Technologien der Künstlichen

Photosynthese haben, sollen darauf aufbauend Aussagen getroffen werden, bis zu welchen Anlagenkosten die jeweilige Produktion wettbewerbsfähig wäre. Dafür werden im nächsten Kapitel die Werte für den BeC für die unterschiedlichen Chemikalien analysiert.

6.4.3 Break-even CapEx

Der BeC soll aufzeigen, bis zu welcher Höhe an Investitionskosten, ausgedrückt in € pro MW Ausgangsleistung, die Installation einer Anlage zur Künstlichen Photosynthese unter Betrachtung der gesamten Lebensdauer den Break-even Punkt im Vergleich zur einer fossil-basierten Alternative erreichen würde. Er zeigt auf, wie hoch die Investitionskosten (CapEx) sein dürfen, damit unter den gegebenen Standortbedingungen eine wirtschaftlich wettbewerbsfähige Produktion möglich wäre. Ein hoher BeC ist demnach als positiver zu bewerten als ein niedriger BeC. Die Ausgangsleistung der Beispielanlage errechnet sich dabei aus der Bildungsenthalpie der produzierten Produkte und der dafür benötigten Elektrizität sowie den Volllaststunden.

Als Anlagenlebensdauer wurden 10 Jahre angenommen. Der jährliche Opex entspricht, analog zu gängigen Werten für die Wasserelektrolyse, 2 % des CapEx. Weiterhin wurde ein einheitlicher Kapitalkostensatz von 5 % und ein STC-Wert von 1 %, bzw. 10 % angenommen. Für die Anlagenskalierung wurde

kein degressiver Skalierungseffekt in Bezug auf die installierte Leistung berücksichtigt, da aufgrund des niedrigen Entwicklungsstandes der Technologien noch keine genauen Daten zum späteren Reaktordesign und damit verbundenen Skalierungseffekten vorliegen. Abbildung 56 zeigt eine Übersicht der Ergebnisse für den BeC für die betrachteten Chemikalien und Produktionsstandorte.

Der BeC für die Produktion von Ameisensäure fällt unabhängig vom Standort und Chemikalie am höchsten aus. Aufgrund des höheren Wertes der Chemikalie in Verbindung mit einem geringeren Energiebedarf liegt er mehr als eine Größenordnung oberhalb des BeC für Methan. Grundsätzlich lassen sich deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Regionen erkennen. Der BeC an einem Standort in Kenia ist im Mittel um 56 % höher als an einem Standort in Deutschland. Folglich würde ein Standort mit sehr guten Strahlungsbedingungen deutlich höhere Anlagenkosten erlauben, ohne dabei unwirtschaftlich zu werden. Die wirtschaftliche Anwendung von Technologien der Künstlichen Photosynthese in Deutschland erfordert somit deutlich stärkere Kostendegressionen im Vergleich zu einem Standort in Kenia. Es ist zu beachten, dass ein Standort in Spanien für die betrachteten, kohlenstoffhaltigen Chemikalien im Mittel einen um 2 % höheren BeC als Bolivien erlaubt, trotz 16 % weniger verfügbarer Strahlungsenergie. Grund hierfür ist ein besseres Verhältnis zwischen produziertem Output und den dafür verfügbaren Volllaststunden, wodurch für eine identische Produktionsmenge eine niedrigere Anlagenleistung benötigt wird. Dies ist auf die zeitliche Verteilung der Solarstrahlung in Verbindung mit dem zwischen 22 % - 33 % höheren spezifischen Energiebedarf pro kg Produkt für Standorte ohne Punktquelle und Frischwasser zurückzuführen. Während die Verfügbarkeit von Ressourcen im

Falle des Produktionspotenzials eher sekundär ist, kann sie somit einen entscheidenden Einfluss auf die Rentabilitätsgrenze der Investitionskosten haben. In Bezug auf den Umfang der ggf. benötigten Infrastruktur wird dieser Umstand nochmals relevanter. Basierend auf den Werten des CIP können für Standorte in Kenia und Bolivien höhere Kosten hierfür erwartet werden, was den teilweise besseren Werten für den BeC entgegenwirkt und Standortvorteile gegebenenfalls auch nivellieren könnte. Alternativ könnte die installierte Kapazität an Standorten mit sehr guten Bedingungen entsprechend reduziert werden, um ein Optimum zwischen produzierter Menge und dafür benötigter Leistung zu erreichen.

6.5 Fazit und Ausblick der Standortanalyse

Bei der Suche nach geeigneten Standorten für Technologien der Künstlichen Photosynthese müssen neben der Sonneneinstrahlung ebenfalls die Verfügbarkeit von Wasser, CO₂, Fläche und Infrastruktur betrachtet werden. Die globale Analyse der Ressourcenverfügbarkeit zeigte, dass an Standorten mit guten bis sehr guten Bedingungen für die Sonneneinstrahlung vergleichsweise viel freie Fläche vorhanden ist und nicht zwingend Nutzungskonkurrenzen bzgl. der Nutzung von Fläche auftreten müssen. Gleichzeitig verfügen ebendiese Standorte jedoch über tendenziell schlechtere Bedingungen in Bezug auf die Verfügbarkeit von Wasser, CO₂ und industrieller Infrastruktur. Insbesondere für Frischwasser kann es demnach zu Nutzungskonkurrenzen kommen. Durch die Anwendung von Meerwasserentsalzungsanlagen und atmosphärischer

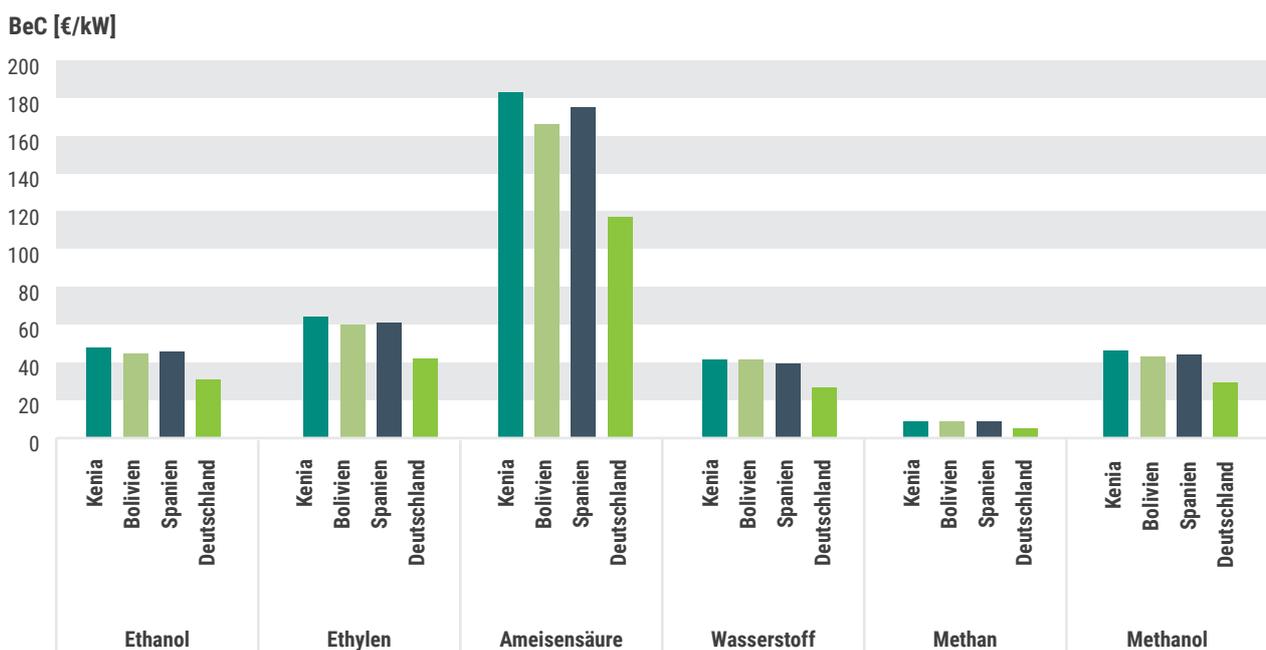


Abbildung 56: Standortbedingte Werte des Break-even CapEx (BeC) für die untersuchten Chemikalien für eine Solar-to-Chemical Effizienz (STC) von 1 %.

Im Hinblick auf die regionale Verfügbarkeit von Ressourcen konnte im internationalen Vergleich kein idealer Standort identifiziert werden. Ein möglicher Standort in Deutschland weist im Hinblick auf die Verfügbarkeit von Wasser, CO₂ und industrieller Infrastruktur im internationalen Vergleich gute bis sehr gute Standortbedingungen auf, die verfügbare Solarstrahlung ist dagegen sehr gering.

Abscheidung könnten diese Standortnachteile ausgeglichen und Nutzungskonkurrenzen vermieden werden, ohne dass dadurch die besseren Strahlungsbedingungen durch einen erhöhten Energiebedarf egalisiert würden. Gleichzeitig könnte vermieden werden, dass sich die in der ökologischen Analyse aufgezeigten Zielkonflikte negativ auf die regionale Ressourcenverfügbarkeit auswirken. Ein möglicher Standort in Deutschland weist im Hinblick auf die Verfügbarkeit von Wasser, CO₂ und Infrastruktur gute bis sehr gute Standortbedingungen auf, die verfügbare Solarstrahlung ist allerdings im internationalen Vergleich sehr gering.

Die Analyse des Produktionspotenzials für verschiedene Nutzungsszenarien und Chemikalien an vier Beispielstandorten ergab, dass sowohl die Solar-to-Chemical Effizienz und die verfügbare Fläche als auch die produzierte Chemikalie entscheidend sind für die Produktionsmenge und den Pro-

duktionswert. Höherwertige Chemikalien zeigen sich dabei als deutlich aussichtsreicher als beispielsweise Methan, dessen möglicher Produktionswert nur ca. 5 % des Wertes für Ameisensäure und 20 % des Wertes für Methanol ausmacht. Gleichzeitig können mit Anlagen, die in Gebäude integriert sind, auch an sehr guten Standorten nur geringe Produktionsmengen im einstelligen Tonnenbereich mit einem Wert von weniger als 2.000 €/a hergestellt werden. Die Errichtung auf offenen Flächen erscheint daher als realistischer, um langfristig die Wettbewerbsfähigkeit zu erreichen und um gegenüber großskaligen Chemieanlagen standhalten zu können. Neben Fläche, Solar-to-Chemical Effizienz und der Wahl des Produktes stellt sich die Standortwahl in Bezug auf das Produktionspotenzial als sekundär dar. Während die erstgenannten Faktoren zu Unterschieden von mehreren Größenordnungen führen, unterscheidet sich das Produktionspotenzial zwischen Standorten der besten und schlechtesten Kategorie um einen Faktor von maximal 2. Allerdings kann das standortspezifische Verhältnis von Strahlungsintensität und möglichen Volllaststunden einen entscheidenden Einfluss auf die benötigte Anlagenleistung und somit auch die Produktionskosten

Aus Sicht des Produktionspotenzials und wettbewerbsfähiger Anlagenkosten erscheint der Fokus auf die Produktion von hochwertigen Chemikalien ökonomisch aussichtsreicher als die Produktion von Basischemikalien.

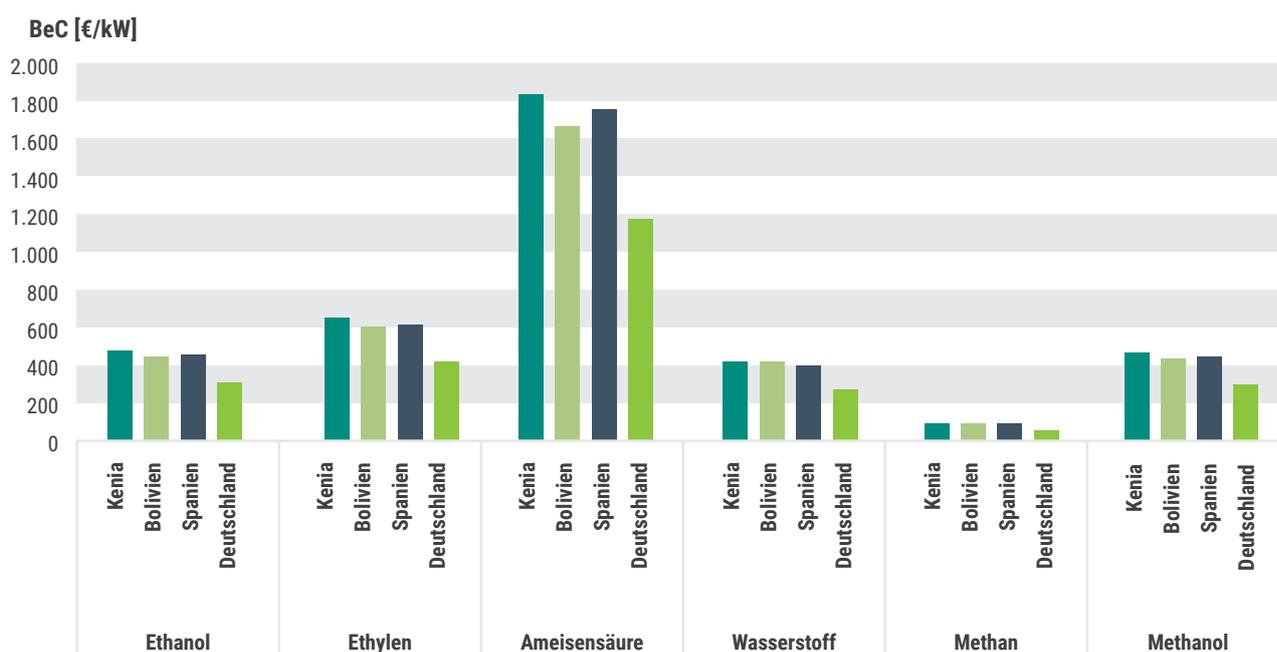


Abbildung 57: Standortbedingte Werte des Break-even CapEx (BeC) für die untersuchten Chemikalien für eine Solar-to-Chemical Effizienz (STC) von 10 % (rechts).

haben. Um an einem sehr guten Standort mit einer Solar-to-Chemical Effizienz von 10 % wettbewerbsfähig Chemikalien produzieren zu können, dürfen die Investitionskosten für die installierte Anlagenleistung 90.000 €/MW für Methan und 1.900.000 €/MW für Ameisensäure nicht überschreiten. Dies zeigt, dass ein Fokus auf die Produktion von hochwertigen Chemikalien aussichtsreicher erscheint als die Produktion von Basischemikalien. Die Verfügbarkeit von (Transport-) Infrastruktur muss bei einer konkreten Standortwahl genauer untersucht und in einer Kostenrechnung berücksichtigt werden, insbesondere falls gasförmigen Chemikalien hergestellt werden sollen. Weiterhin ist eine genauere Betrachtung möglicher Nutzungskonkurrenzen für Flächen unter Einbeziehung von anderen, möglichen Nutzungsformen und etwaigen Degradationsprozessen sinnvoll. Zusätzlich sollte bei der großskaligen Anwendung von Meerwasserentsalzungsanlagen zur Frischwasserbereitstellung diese auch auf potenziell noch nicht bekannte Umwelteinwirkungen untersucht werden.

07

Fazit

7.1 Rahmenbedingungen

Die Suche nach verlässlichen Daten zur Evaluierung der Künstlichen Photosynthese war eine Herausforderung. Das liegt darin begründet, dass aufgrund der geringen technologischen Reife der Prozesse der Künstlichen Photosynthese sehr vielfältige Wege bestritten und wissenschaftliche Ansätze präsentiert werden. Entsprechend ist die Verfügbarkeit von konsistenten Daten gering. Vielmehr wurde aufgrund der Vielfalt an Ansätzen deutlich, dass es nicht „den einen“ repräsentativen Prozess für die jeweilige Routen der Künstlichen Photosynthese gibt. Insbesondere die Auswahl der Technologien, die im Rahmen der ökologischen Bewertung betrachtet werden sollten, war herausfordernd. Ausschlaggebend hierfür war, dass während der Bearbeitung festgestellt wurde, dass erst nach sehr intensiver Recherche bestimmt werden konnte, welche der Prozesse für die Auswahl zur weiteren Analyse in Frage kämen. Nach der Erfassung der relevantesten Veröffentlichungen wurde erkannt, dass die einzelnen Publikationen Einzelansätze beschreiben. Die jeweiligen Routen haben konzeptionell zwar einige gemeinsame Schnittmengen, sodass sie sich zu Technologiepfaden/-routen (technologisch, biologisch, oder hybrid) clustern ließen. Innerhalb dieser Routen waren die konkreten Daten und Zahlen (z. B. qualitativer und quantitativer Einsatz von Materialien, apparative Aufbauten, resultierende Produkte, Effizienzen, Produktselektivitäten) hingegen sehr unterschiedlich, sofern überhaupt in Gänze publiziert. Eine methodische Bewertung war daher nur auf Routenebene möglich, da eine mangelnde Konsistenz von Prozessdaten vorlag. Dies führte dazu, dass die Routen untereinander nur bedingt miteinander verglichen werden konnten und ein Ranking, welcher Ansatz innerhalb einer Route (rein technologisch, rein biologisch oder hybrid) der bessere ist, auf Basis weicher Kriterien herausgearbeitet werden musste. Ein Ziel war es, Prozesse auszuwählen, die aktuell und bekannt sind, die in die verschiedenen Überkategorien eingegliedert werden können und zu denen eine Andeutung zu einem technologischen Durchbruch gemacht wurde, wie bspw. die Steigerung der Solar-to-Hydrogen-Effizienz auf 19 %. Des Weiteren wurden Prozesse näher betrachtet, die mit ihrem Zielprodukt relevante Märkte adressieren, wie z. B. Wasserstoff oder Methanol. Eine Erkennbarkeit der Relevanz musste vorhanden sein.

Somit wurde eine Auswahl der Technologien auf Basis der besten verfügbaren Daten getroffen. Die Publikationen zu den ausgewählten Verfahren wurden als Basis für die ökologische und ökonomische Bewertung verwendet.

7.2 Stand der Künstlichen Photosynthese

Es ist noch ein langer Weg, bis die Technologien der Künstlichen Photosynthese für einen Scale-Up bereit sind. Daher sollte die Forschung breit und flexibel ausgerichtet werden.

Die verschiedenen Prozesse der Künstlichen Photosynthese reichen von einem technologischen Reifegrad von 1 bis etwa 3-4. Eine echte Demonstration konnte noch nicht verwirklicht werden, da entweder die Effizienz oder die Laufzeit der Prozesse zu gering ist. In dieser Hinsicht bedarf es noch großer Verbesserungen, die nach heutiger Sicht erst in 10 bis 20 Jahren erreicht werden können.

Um die Entwicklung zu forcieren, muss zuallererst ein gemeinsames Verständnis des Wissens und der Herausforderungen geschaffen werden. Dazu zählt zu definieren, was unter Künstlicher Photosynthese zu verstehen ist. Das Wissen könnte durch offene Forschungsdaten gebündelt und geteilt werden. Auch Künstliche Intelligenz kann dabei helfen, bahnbrechende Erkenntnisse zu gewinnen, indem große Datenmengen schneller erfasst und ausgewertet werden. Gleichzeitig müssen in einem weiteren Schritt stabile und effiziente Systeme der Künstlichen Photosynthese demonstriert werden und Standards einen neuen Rahmen geben. Dabei ist es aus unserer Sicht wichtig, dass dies für verschiedene Ansätze der Künstlichen Photosynthese erreicht wird, um später eine Vielzahl von Lösungen zur Verfügung zu haben. Voraussichtlich wird es Limitierungen bzw. spezielle Nischen für verschiedene Ansätze (technologisch, biologisch, hybrid) geben, sodass Lösungspluralität ein wichtiger Faktor werden kann.

Besonders wichtig ist eine enge interdisziplinäre Zusammenarbeit. Sowohl zwischen Expertinnen aus verschiedenen Fachrichtungen als auch den Schwerpunkten einzelner Disziplinen. Welche der Akteurinnen aus den verschiedenen Bereichen zusammenarbeiten müssen, unterscheidet sich von Ansatz zu Ansatz und kann nicht definitiv festgelegt werden. In der Forschung sollte eine gewisse offene Einstellung zu neuen Ansätzen vorherrschen, um so ggf. unerwartete Innovationssprünge erzielen zu können. Des Weiteren ist die gezielte Ausbildung von (Jung-)Wissenschaftlerinnen nötig, um die Weiterentwicklung in den nächsten Jahrzehnten zu gewährleisten. Auch hier sind Technologieoffenheit und Lösungspluralität essenziell.

Auch die Förderung von High-TRL-Lösungen ist ebenso wichtig wie von Low-TRL-Ansätzen. Die „Jagd“ nach höchster Effizienz sollte ergänzt werden durch die Verbesserung der Systemstabilität und Lebensdauer. Hier sind sicherlich disruptive Innovationen notwendig. Besondere Herausforderungen sind u. a. die Suche nach Photokatalysatoren mit hoher Aktivität und Selektivität für die CO₂-Umwandlung. Graphen, Nitride, Karbide (Hartmetalle) und konjugierte organische Polymere könnten als geeignete Photokatalysatoren dienen und werden daher aktuell aufgrund der Verfügbarkeit, Kosteneffizienz, guten elektrischen Leitfähigkeit and Klimafreundlichkeit untersucht. Sie zeigen gute katalytische Aktivität, beeindruckende Selektivität und lange Haltbarkeit für die CO₂-Umwandlung zu Solar fuels. Wie die bibliometrische Untersuchung gezeigt hat, sind aktuell eine Vielzahl von Innovationen sowie Publikationen für die breite Öffentlichkeit zu verzeichnen.

Doch um sich die Herausforderungen und Maßstab vor Augen zu halten, reicht oftmals ein Blick in die Arbeitswelt der Forschenden: Während Laboruntersuchungen besteht die Sorge, dass durch die Berührung mit der Haut die Ausbeute, das Messergebnis bzw. der Output beeinflusst wird. D. h. die Menge, die aktuell erzeugt wird, ist so gering, dass durch die bloße Berührung die Ausbeute des Produkts überschätzt werden kann. Diese Tatsache und der zeitliche Rahmen zur Demonstration in über 10 Jahren sollen aber nicht über das Potenzial hinwegtäuschen.

Hierbei ist nämlich ein Blick in die Zukunft der Technologien hilfreich, da die Technologien später anders gebaut sein können, als die heutigen Versuchsanlagen vermuten lassen. Die ersten marktreifen und rentablen Technologien zur Künstlichen Photosynthese werden voraussichtlich im kleinen Maßstab existieren. Gerade dezentral, an Orten, die nicht an eine Energieinfrastruktur angebunden sind, kann die Künstliche Photosynthese dazu beitragen, autark Chemikalien und Brennstoffe zu synthetisieren. Für die fernere Zukunft erhoffen sich die Forscherinnen groß-industrielle Skalierungen von Prozessen der Künstlichen Photosynthese. Um Visionen zu skizzieren, die verdeutlichen, welchen Einfluss die Künstliche Photosynthese auf das Energiesystem der Zukunft haben könnte, bedarf es gesunden Optimismus und Vorstellungsvermögen. Selbstverständlich müssen die Ideen aber einer Plausibilitätsprüfung standhalten können. Die Visionen reichen von Künstlichen Blättern, die Wasserstoff für die heimische Tankstelle in der Garage produzieren, bis hin zu groß-skalierten Anlagen zur Synthese von Methan als Endprodukt, das ins Erdgasnetz eingespeist wird.

Zusammenfassend sind die Technologien der Künstlichen Photosynthese technisch noch nicht sehr ausgereift und bedürfen fortlaufender Forschungstätigkeiten. Aber wenn stetig an der Vision weitergeforscht wird, können voraussichtlich fortlaufend Fortschritte bei der Herstellung von Stoffen erzielt werden, die nur CO₂ und Wasser als Rohstoffe sowie das Sonnenlicht als einzige Energiequelle nutzen.

7.3 Ökologische Bewertung

Mit Hilfe der vergleichenden Lebenszyklusanalyse konnte gezeigt werden, welche Umweltwirkungen Technologien der Künstlichen Photosynthese aktuell aufweisen und wo die Treiber dafür liegen. Weiterhin wurde aufgezeigt, welches Potenzial zu deren Reduktion besteht und welche Entwicklungen dafür notwendig wären.

Für den Status quo zeigen die Ergebnisse, dass die Anwendung von Technologien der Künstlichen Photosynthese deutlich größere Umweltwirkungen verursachen würde, als fossilbasierte oder alternative, nicht fossilbasierte Technologien, die sich bereits auf einem höheren Entwicklungsniveau befinden. Ein wichtiger Faktor hierfür ist, dass aktuelle Forschungsarbeiten im Feld der Künstlichen Photosynthese bislang wenig

bis gar nicht auf eine Hochskalierung der Systeme und eine Steigerung der Materialeffizienz abzielen. Gleichzeitig zeigen die Ergebnisse der Szenarioanalyse, dass bei Annahme von mit den Benchmark-Technologien vergleichbaren Werten für ausgewählte Parameter sowohl die Klimawirkung als auch der Rohstoffaufwand deutlich reduziert werden können und teilweise niedriger liegen als für die Benchmark-Technologien. Allerdings liegt der Bedarf für Wasser und Landnutzung auch im besten untersuchten Szenario für jede Technologievariante noch deutlich höher als für die fossile Referenz, weshalb auch langfristig ein Zielkonflikt zwischen der Reduktion der Klimawirkung und einem erhöhten Einsatz bestimmter natürlicher Ressourcen vorliegt.

Die Ergebnisse zeigen, dass Aspekte der Energie- und Materialeffizienz in Herstellung und Betrieb der Anlagen in zukünftigen Entwicklungsschritten eine Rolle spielen müssen, um das Potenzial von Technologien der Künstlichen Photosynthese zur Reduktion von Umweltwirkungen erschließen zu können. Die Produktion von komplexeren Molekülen, wie beispielsweise Ethylen oder Essigsäure könnte ebenfalls vielversprechend sein, da die konventionellen Synthesen komplexer sind und deshalb die zu unterbietenden Umweltwirkungen der Benchmark-Technologien höher liegen.

7.4 Ökonomische Bewertung

In der ökonomischen Bewertung wurden Erzeugungskosten für Wasserstoff und C₁-Folgeprodukte (Ameisensäure, Formaldehyd, Methanol und Methan) der Künstlichen Photosynthese mit dem fossilen Benchmark und der PEM-Elektrolyse verglichen. Zusätzlich zeigten Sensitivitätsanalysen auf, wodurch die Erzeugungskosten der Künstlichen Photosynthese maßgeblich getrieben werden.

Für die Wasserstoffherzeugung konnte gezeigt werden, dass die Künstliche Photosynthese zum Status quo weit entfernt von einer Wettbewerbsfähigkeit ist. Dies liegt an den Erzeugungskosten der Photoelektroden, der geringen Effizienz aber vor allem an der aktuell sehr geringen Lebenszeit der Systeme. Unter der Annahme von Steigerungen durch technologische Verbesserungen kann jedoch eine wettbewerbsfähige Wasserstoffherzeugung auf Basis von Künstlicher Photosynthese im Zukunftsszenario erreicht werden.

Dies ist auch eine wichtige Voraussetzung für die Betrachtung der Folgeprodukterzeugung. Für die betrachteten C₁-Folgeprodukte erscheint Ameisensäure als das erstrebenswerteste Produkt. Dies liegt daran, dass die Reaktion ausgehend von CO₂ stöchiometrisch ohne Verluste in Form von Wasser abläuft. Zum anderen ist Ameisensäure ein höherpreisiges Produkt. Dadurch könnte tendenziell teureren Produkten der Künstlichen Photosynthese leichter ein Markteintritt gelingen und sich die Künstliche Photosynthese darüber besser im wirtschaftlichen Wettbewerb etablieren.

7.5 Standortanalyse

Bei der Suche nach geeigneten Standorten für Technologien der Künstlichen Photosynthese müssen neben der Sonneneinstrahlung ebenfalls die Verfügbarkeit von Wasser, CO₂, Fläche und Infrastruktur betrachtet werden. Die globale Analyse der Ressourcenverfügbarkeit zeigte, dass an Standorten mit guten bis sehr guten Bedingungen für die Sonneneinstrahlung vergleichsweise viel freie Fläche vorhanden ist und nicht zwingend Nutzungskonkurrenzen bzgl. der Nutzung von Fläche auftreten müssen. Gleichzeitig verfügen ebendiese Standorte jedoch über tendenziell schlechtere Bedingungen in Bezug auf die Verfügbarkeit von Wasser, CO₂ und industrieller Infrastruktur. Insbesondere für Frischwasser kann es demnach zu Nutzungskonkurrenzen kommen. Durch die Anwendung von Meerwasserentsalzungsanlagen und atmosphärischer Abscheidung könnten diese Standortnachteile ausgeglichen und Nutzungskonkurrenzen vermieden werden, ohne dass dadurch die besseren Strahlungsbedingungen durch einen erhöhten Energiebedarf egalisiert würden. Gleichzeitig könnte vermieden werden, dass sich die in der ökologischen Analyse aufgezeigten Zielkonflikte negativ auf die regionale Ressourcenverfügbarkeit auswirken. Ein möglicher Standort in Deutschland weist im Hinblick auf die Verfügbarkeit von Wasser, CO₂ und Infrastruktur gute bis sehr gute Standortbedingungen auf, die verfügbare Solarstrahlung ist allerdings im internationalen Vergleich sehr gering.

Die Analyse des Produktionspotenzials für verschiedene Nutzungsszenarien und Chemikalien an vier Beispielstandorten ergab, dass sowohl die Solar-to-Chemical-Effizienz und die verfügbare Fläche als auch die produzierte Chemikalie entscheidend sind für die Produktionsmenge und den Produktionswert. Höherwertige Chemikalien zeigen sich dabei als deutlich aussichtreicher als beispielsweise Methan, dessen möglicher Produktionswert nur ca. 5 % des Wertes für

Ameisensäure und 20 % des Wertes für Methanol ausmacht. Gleichzeitig können mit Anlagen, die in Gebäude integriert sind, auch an sehr guten Standorten nur geringe Produktionsmengen im einstelligen Tonnenbereich mit einem Wert von weniger als 2.000 €/a hergestellt werden. Die Errichtung auf offenen Flächen erscheint daher als realistischer, um langfristig die Wettbewerbsfähigkeit zu erreichen und um gegenüber großskaligen Chemieanlagen standhalten zu können. Neben Fläche, Solar-to-Chemical-Effizienz und der Wahl des Produktes stellt sich die Standortwahl in Bezug auf das Produktionspotenzial als sekundär dar. Während die erstgenannten Faktoren zu Unterschieden von mehreren Größenordnungen führen, unterscheidet sich das Produktionspotenzial zwischen Standorten der besten und schlechtesten Kategorie um einen Faktor von maximal 2. Allerdings kann das standortspezifische Verhältnis von Strahlungsintensität und möglichen Volllaststunden einen entscheidenden Einfluss auf die benötigte Anlagenleistung und somit auch die Produktionskosten haben. Um an einem sehr guten Standort mit einer Solar-to-Chemical-Effizienz von 10 % wettbewerbsfähig Chemikalien produzieren zu können, sind Investitionskosten für die installierte Anlagenleistung von unter 90.000 €/MW für Methan bis unter 1.900.000 €/MW für Ameisensäure von Nöten. Dies zeigt, dass ein Fokus auf die Produktion von hochwertigen Chemikalien aussichtsreicher erscheint als die Produktion von Basischemikalien. Die Verfügbarkeit von (Transport-)Infrastruktur muss bei einer konkreten Standortwahl genauer untersucht und in einer Kostenrechnung berücksichtigt werden, insbesondere falls gasförmigen Chemikalien hergestellt werden sollen. Weiterhin ist eine genauere Betrachtung möglicher Nutzungskonkurrenzen für Flächen unter Einbeziehung von anderen, möglichen Nutzungsformen und etwaigen Degradationsprozessen sinnvoll. Zusätzlich sollte bei der großskaligen Anwendung von Meerwasserentsalzungsanlagen zur Frischwasserbereitstellung diese auch auf potenziell noch nicht bekannte Umwelteinwirkungen untersucht werden.

08

Anhang

8.1 Anhang A-1 – Prozessdaten Künstliche Photosynthese

Tabelle A-1: Detaillierte Daten zur Modellierung der untersuchten Prozesse der Künstlichen Photosynthese. (StC = Solar-to-Chemical Effizienz, SEG = Solvent Exfoliated Graphene).

Prozess	StC	Lebensdauer	Sonstige Prozessparameter	Material Anode	Material Kathode	Katalysator	Quellen	Kommentar
H ₂ -Produktion	19 %	20 h	Umgebungstemperatur und -druck	Titan, Ruthenium	Palladium, Titan, Gold, TiO ₂	Rhodium	Cheng et al. (2018)	
Teilintegrierte CH ₄ Produktion	2 %	8 h	Umgebungstemperatur und -druck	Titan, Ruthenium	Kupfer	Kupfer	Esiner et al. (2020)	
Integrierte CH ₄ Produktion (1)	0.0003 %	6 h	60 °C, 2 bar; Reaktion in Gasphase	TiO ₂ : 98,5 % Gold: 0,5 % Cu: 1 %			Neațu et al. (2014)	P25 Produktion basierend auf Ito et al. (2007)
Integrierte CH ₄ Produktion (2)	0.007 %	3 h	k. A.; Reaktion in Gasphase;	TiO ₂ : 97,85 % SEG: 2,15 %			Liang et al. (2011)	P25 und SEG Produktion basierend auf Ito et al. (2007), bzw. Cossutta et al. (2017)
Hybride CH ₄ Produktion (teilintegriert) (1)		7 Tage	Umgebungstemperatur und -druck	k. A.	Platin	M. Bakeri	Liu et al. (2016)	
Hybride CH ₄ Produktion (teilintegriert) (2)		7 Tage	Umgebungstemperatur und -druck	k. A.	Nickel	M. Bakeri	Liu et al. (2016)	
Hybride CH ₄ Produktion (integriert)		3 Tage	Umgebungstemperatur und -druck	ZnO ₂ , TiO ₂	Zink, Gold, Indium, Titan	M. Bakeri	Liu et al. (2016)	

8.2 Anhang A-2 – Prozessdaten der Hintergrundsysteme

Tabelle A-2: Prozessdaten für die CO₂-Abscheidung, Elektrolyse und Wasserebereitstellung. (PEM = Proton Exchange Membrane).

Prozess	elektrischer Energiebedarf [kWh/kg]	thermischer Energiebedarf [kWh/kg]	Lebensdauer	Quelle
Direct Air Capture (DAC)	0,5	1,5	12 Jahre	Lozanovski (2019)
Aminwäsche	0,1	1,02	20 Jahre	Chauvy et al. (2021); Meunier et al. (2020)
PEM-Elektrolyse	--	55	50.000 h	Bareiß et al. (2019)
Meerwasserentsalzung	--	0,000275	20 Jahre	Ecoinvent 3.5
Herstellung Reinstwasser		0,00005	20 Jahre	Ecoinvent 3.5

Tabelle A-3: Zusammensetzung des modellierten Strommix für unterschiedliche Jahre.

Energieart	2019	2030	2050
Braunkohle	20 %	6 %	0 %
Steinkohle	10 %	3 %	0 %
Gas	10 %	9 %	0 %
Kernkraft	14 %	0 %	0 %
Wasserkraft	4 %	4 %	4 %
Wind (On und Offshore)	24 %	49 %	69 %
PV	9 %	20 %	23 %
Biomasse	9 %	9 %	4 %
Emissionsfaktor [kg CO ₂ -Äq./kWh]	0,44	0,22	0,04
Quelle	Fraunhofer ISE (2020)	ÜBN (2019)	UBA (2019)

8.3 Anhang A-3 – Berechnung des Break-even CapEx

Berechnung des standortspezifischen Break-even CapEx (BeC) bei aktuellen Marktpreisen für eine produzierte Chemikalie durch Auflösung der Grundformel zur Berechnung von Gesteungskosten von Energieträgern (Konstantin 2017) nach den Anlagenkosten, bzw. der benötigten Anfangsinvestition. Die standortabhängige Anlagenleistung wurde vereinfacht auf Basis der verfügbaren Menge an Solarenergie und den Volllaststunden berechnet.

$$\text{BeC}_{ij} = \left(\frac{\text{LCOC}_i * \sum_{t=0}^{10} \frac{E_{ij}}{(1+r)^t}}{\left(1 + \sum_{t=0}^{10} \frac{o}{(1+r)^t}\right)} \right) * \frac{1}{P_j}$$

mit

BeC = Break even CapEx [€/kW]

i = Art der Chemikalien

j = Standort

E_{ij} = In der Jahresproduktion von Chemikalie i an Standort j gebundene Energiemenge [MJ]

LCOE _{i} = Levelized Costs of Chemical i [€/MJ] = Marktpreis

o = OpEx Kostensatz [% CapEx]

P_j = benötigte Anlagenleistung an Standort j
 r = Weighted average Costs of Capital (WACC) [%]
 t = Jahr

Weitere Annahmen:

- › Marktpreis für die Chemikalien bleiben konstant
- › Anlagenlebensdauer: 10 Jahre
- › Durchschnittlicher Kapitalkostensatz: 6.4 % nach (Steffen 2020)
- › Opex = 1 % des BeC (NOW GmbH 2018)

8.4 Anhang A-4 – Levelised costs of hydrogen (LCOH)

Die LCOH werden über folgende Formel, abgeleitet von (Konstantin 2017), berechnet:

$$\text{LCOH} = \frac{I_0 + \sum_{t=1}^{t=n} \frac{A_t}{(1+i)^t}}{\sum_{t=1}^{t=n} \frac{P_{\text{H}_2}}{(1+i)^t}}$$

I_0 beschreibt die Investitionsausgaben, A_t die Betriebsausgaben im Jahr t , n die Laufzeit in Jahren, P_{H_2} die Wasserstoffherzeugung und i den Diskontierungsfaktor.

8.5 Anhang A-5 – Berechnung zur Künstlichen Photosynthese

Die Berechnung der STH-Effizienz wurde der Literatur entnommen (Cheng *et al.* 2018). Darin wird die STH-Effizienz (η_{STH}) über das Produkt des Photostroms J_{op} [A/m^2] mit dem Verhältnis der Spannung, die zum Wasserspalten benötigt wird (1,23 V), und der Strahlungsleistung ($1.000 \text{ W}/\text{m}^2$) beschrieben:

$$\eta_{\text{STH}} = J_{\text{op}} * \frac{1,23 \text{ V}}{1000 \text{ W}/\text{m}^2}$$

Diese Formel kann nach dem Photostrom aufgelöst werden:

$$J_{\text{op}} = \eta_{\text{STH}} * \frac{1000 \text{ W}/\text{m}^2}{1,23 \text{ V}}$$

Dieser Zusammenhang kann genutzt werden, um die benötigte Elektrodenfläche (A_{op}) zu ermitteln:

$$A_{\text{op}} = \eta_{\text{STH}} * \frac{Q_{1 \text{ kg H}_2}}{J_{\text{op}} * t_{\text{Einstrahl}}}$$

Hierbei beschreiben $Q_{1 \text{ kg H}_2}$ die Ladung in Coulomb, die bei der Erzeugung von 1 kg H_2 entsteht. Diese wurde berechnet über die Stoffmengen für 1 kg H_2 und der Faraday-Konstante. Unter Berücksichtigung der STH-Effizienz, des Photostroms und der Einstrahlzeit ($t_{\text{Einstrahl}}$) kann nun die benötigte Elektrodenfläche berechnet werden.

Auf Basis der benötigten Elektrodenflächen und der jeweiligen Elektrodenkosten werden dann die CapEx-Kosten bestimmt, welche bei der Berechnung der Wasserstoffentstehungskosten der Künstlichen Photosynthese mit einfließen.

Literaturverzeichnis

Addo, Paul K.; Arechederra, Robert L.; Waheed, Abdul; Shoemaker, James D.; Sly, William S. and Minteer, Shelley D. (2011). *Methanol Production via Bioelectrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide: Role of Carbonic Anhydrase in Improving Electrode Performance*. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 14 (4), E9-E13. DOI: 10.1149/1.3537463.

Agarie, S.; Miura, A.; Sumikura, R.; Tsukamoto, S.; Nose, A.; Arima, S.; Matsuoka, M. and Miyao-Tokutomi, M. (2002). *Overexpression of C₄ PEPC caused O₂-insensitive photosynthesis in transgenic rice plants*. *Plant science : an international journal of experimental plant biology* (162), 257–265.

Amthor, Jeffrey S.; Bar-Even, Arren; Hanson, Andrew D.; Millar, A. Harvey; Stitt, Mark; Sweetlove, Lee J. and Tyerman, Stephen D. (2019). *Engineering Strategies to Boost Crop Productivity by Cutting Respiratory Carbon Loss*. *The Plant cell*, 31 (2), 297–314. DOI: 10.1105/tpc.18.00743.

Antonovsky, Niv; Gleizer, Shmuel; Noor, Elad; Zohar, Yehudit; Herz, Elad; Barenholz, Uri; Zelbuch, Lior; Amram, Shira; Wides, Aryeh; Tepper, Naama; Davidi, Dan; Bar-On, Yinon; Bareia, Tasneem; Wernick, David G.; Shani, Ido; Malitsky, Sergey; Jona, Ghil; Bar-Even, Arren and Milo, Ron (2016). *Sugar Synthesis from CO₂ in Escherichia coli*. *Cell*, 166 (1), 115–125. DOI: 10.1016/j.cell.2016.05.064.

Asada, Kozi (2006). *Production and scavenging of reactive oxygen species in chloroplasts and their functions*. *Plant physiology*, 141 (2), 391–396. DOI: 10.1104/pp.106.082040.

Atkinson, Nicky; Leitão, Nuno; Orr, Douglas J.; Meyer, Moritz T.; Carmo-Silva, Elizabete; Griffiths, Howard; Smith, Alison M. and McCormick, Alistair J. (2017). *Rubisco small subunits from the unicellular green alga Chlamydomonas complement Rubisco-deficient mutants of Arabidopsis*. *The New phytologist*, 214 (2), 655–667. DOI: 10.1111/nph.14414.

Atsumi, Shota; Higashide, Wendy and Liao, James C. (2009). *Direct photosynthetic recycling of carbon dioxide to isobutyraldehyde*. *Nature Biotechnology*, 27 (12), 1177–1180. DOI: 10.1038/nbt.1586.

Bachmann, Marvin; Kätelhön, Arne; Winter, Benedikt; Meys, Raoul; Müller, Leonard and Bardow, André (2021). *Renewable Carbon Feedstock for Polymers - Environmental Benefits from Synergistic Use of Biomass and CO₂*. *Faraday Discussions*. DOI: 10.1039/DoFD00134A.

Bareiß, Kay; La Rua, Cristina de; Möckl, Maximilian and Hamacher, Thomas (2019). *Life cycle assessment of hydrogen from proton exchange membrane water electrolysis in future energy systems*. *Applied Energy*, 237, 862–872. DOI: 10.1016/j.apenergy.2019.01.001.

Bar-Even, Arren; Noor, Elad; Lewis, Nathan E. and Milo, Ron (2010). *Design and analysis of synthetic carbon fixation pathways*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107 (19), 8889–8894. DOI: 10.1073/pnas.0907176107.

Bar-Even, Arren; Noor, Elad; Savir, Yonatan; Liebermeister, Wolfram; Davidi, Dan; Tawfik, Dan S. and Milo, Ron (2011). *The moderately efficient enzyme: evolutionary and physicochemical trends shaping enzyme parameters*. *Biochemistry*, 50 (21), 4402–4410. DOI: 10.1021/bi2002289.

Bargiacchi, Eleonora; Thonemann, Nils; Geldermann, Jutta; Antonelli, Marco and Desideri, Umberto (2020). *Life Cycle Assessment of Synthetic Natural Gas Production from Different CO₂ Sources: A Cradle-to-Gate Study*. *Energies*, 13 (17), 4579. DOI: 10.3390/en13174579.

Batista-Silva, Willian; da Fonseca-Pereira, Paula; Martins, Auxiliadora Oliveira; Zsögön, Agustín; Nunes-Nesi, Adriano and Araújo, Wagner L. (2020). *Engineering Improved Photosynthesis in the Era of Synthetic Biology*. *Plant communications*, 1 (2), 100032. DOI: 10.1016/j.xplc.2020.100032.

Bazzanella, Alexis; Ausfelder, Florian (2017). *Low carbon energy and feedstock for the European chemical industry*. DECHEMA, Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V, Frankfurt am Main. ISBN: 9783897461962.

Berg, Ivan A. (2011). *Ecological aspects of the distribution of different autotrophic CO₂ fixation pathways*. *Applied and Environmental Microbiology*, 77 (6), 1925–1936. DOI: 10.1128/AEM.02473-10.

Berg, Jeremy M.; Tymoczko, John L.; Gatto jr., Gregory J.; Stryer, Lubert (2018). *Stryer Biochemie*. 8. Aufl. 2018. Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg. ISBN: 9783662546208.

Bergerson, Joule A.; Brandt, Adam; Cresko, Joe; Carbajales-Dale, Michael; MacLean, Heather L.; Matthews, H. Scott; McCoy, Sean; McManus, Marcelle; Miller, Shelie A.; Morrow, William R.; Posen, I. Daniel; Seager, Thomas; Skone, Timothy and Sleep, Sylvia (2020). *Life cycle assessment of emerging technologies:*

- Evaluation techniques at different stages of market and technical maturity. *Journal of Industrial Ecology*, 24 (1), 11–25. DOI: 10.1111/jiec.12954.
- BGR (2016). *Platin - Rohstoffwirtschaftliche Steckbriefe*. Bundesanstalt für Geowissenschaft und Rohstoffe, Hannover.
- BGR (2017). *Nickel - Rohstoffwirtschaftliche Steckbriefe*. Bundesanstalt für Geowissenschaft und Rohstoffe, Hannover.
- Blanco, Carlos F.; Cucurachi, Stefano; Dimroth, Frank; Guinée, Jeroen B.; Peijnenburg, Willie J. G. M. and Vijver, Martina G. (2020). *Environmental impacts of III–V/silicon photovoltaics: life cycle assessment and guidance for sustainable manufacturing*. *Energy & Environmental Science*. DOI: 10.1039/D0EE01039A.
- Blankenship, Robert E.; Tiede, David M.; Barber, James; Brudvig, Gary W.; Fleming, Graham; Ghirardi, Maria; Gunner, M. R.; Junge, Wolfgang; Kramer, David M.; Melis, Anastasios; Moore, Thomas A.; Moser, Christopher C.; Nocera, Daniel G.; Nozik, Arthur J.; Ort, Donald R.; Parson, William W.; Prince, Roger C. and Sayre, Richard T. (2011). *Comparing photosynthetic and photovoltaic efficiencies and recognizing the potential for improvement*. *Science*, 332 (6031), 805–809. DOI: 10.1126/science.1200165.
- BMWI (2017). *Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien 2017 - EEG 2017*.
- Borland, Anne M.; Barrera Zambrano, V. Andrea; Ceusters, Johan and Shorrocks, Katherine (2011). *The photosynthetic plasticity of crassulacean acid metabolism: an evolutionary innovation for sustainable productivity in a changing world*. *The New Phytologist*, 191 (3), 619–633. DOI: 10.1111/j.1469-8137.2011.03781.x.
- Borland, Anne M.; Griffiths, Howard; Hartwell, James and Smith, J. Andrew C. (2009). *Exploiting the potential of plants with crassulacean acid metabolism for bioenergy production on marginal lands*. *Journal of experimental botany*, 60 (10), 2879–2896. DOI: 10.1093/jxb/erp118.
- Borland, Anne M.; Hartwell, James; Weston, David J.; Schlauch, Karen A.; Tschaplinski, Timothy J.; Tuskan, Gerald A.; Yang, Xiaohan and Cushman, John C. (2014). *Engineering crassulacean acid metabolism to improve water-use efficiency*. *Trends in plant science*, 19 (5), 327–338. DOI: 10.1016/j.tplants.2014.01.006.
- Boulay, Anne-Marie; Bare, Jane; Benini, Lorenzo; Berger, Markus; Lathuillière, Michael J.; Manzardo, Alessandro; Margni, Manuele; Motoshita, Masaharu; Núñez, Montserrat; Pastor, Amandine Valerie; Ridoutt, Bradley; Oki, Taikan; Worbe, Sebastien and Pfister, Stephan (2018). *The WULCA consensus characterization model for water scarcity footprints: assessing impacts of water consumption based on available water remaining (AWARE)*. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 23 (2), 368–378. DOI: 10.1007/s11367-017-1333-8.
- bp (2021). *Full report - Statistical Review of World Energy 2021*. British Petroleum p.l.c, London.
- Braun, Artur; Boudoire, Florent; Bora, Debajeet K.; Faccio, Greta; Hu, Yelin; Kroll, Alexandra; Mun, Bongjin S. and Wilson, Samuel T. (2015). *Biological Components and Bioelectronic Interfaces of Water Splitting Photoelectrodes for Solar Hydrogen Production*. *Chemistry - A European Journal*, 21 (11), 4188–4199. DOI: 10.1002/chem.201405123.
- Breeze, Paul (2019). *Chapter 13 - Solar Power*. *Power Generation Technologies*, 3, 293–321. DOI: 10.1016/B978-0-08-102631-1.00013-4.
- Bringezu, Stefan (2015). *Possible Target Corridor for Sustainable Use of Global Material Resources*. *Resources*, 4 (1), 25–54. DOI: 10.3390/resources4010025.
- Bringezu, Stefan; Bleischwitz, Raimund (2009). *Sustainable resource management - Global trends, visions and policies*. Greenleaf, Sheffield UK.
- Bringezu, Stefan; Kaiser, Simon and Turnau, Sebastian (2020). *Zukünftige Nutzung von CO₂ als Rohstoffbasis der deutschen Chemie- und Kunststoffindustrie*. Universität Kassel und Center For Environmental Systems Research (CESR), Kassel. DOI: 10.17170/KOBRA-202002211019.
- Buchhorn, Marcel; Smets, Bruno; Bertels, Luc; Roo, Bert de; Lesiv, Myroslava; Tsendbazar, Nandin-Erdene; Herold, Martin and Fritz, Steffen (2020a). *Copernicus Global Land Service: Land Cover 100m: collection 3: epoch 2019: Globe*. DOI: 10.5281/zenodo.3939050.
- Buchhorn, Marcel; Smets, Bruno; Bertels, Luc; Roo, Bert de; Lesiv, Myroslava; Tsendbazar, Nandin-Erdene; Li, Linlin and Tarko, Agnieszka (2020b). *Copernicus Global Land Service: Land Cover 100m: version 3 Globe 2015-2019: Product User Manual*. DOI: 10.5281/ZENODO.3938963.

- Bunzel, H. Adrian; Anderson, J. L. Ross and Mulholland, Adrian J. (2021). *Designing better enzymes: Insights from directed evolution*. Current opinion in structural biology, 67, 212–218. DOI: 10.1016/j.sbi.2020.12.015.
- Caemmerer, Susanne von and Furbank, Robert T. (2003). *The C(4) pathway: an efficient CO(2) pump*. Photosynthesis Research, 77 (2-3), 191–207. DOI: 10.1023/A:1025830019591.
- Caemmerer, Susanne von and Furbank, Robert T. (2016). *Strategies for improving C₄ photosynthesis*. Current opinion in plant biology, 31, 125–134. DOI: 10.1016/j.pbi.2016.04.003.
- Caemmerer, Susanne von; Quick, W. Paul and Furbank, Robert T. (2012). *The development of C₄rice: current progress and future challenges*. Science, 336 (6089), 1671–1672. DOI: 10.1126/science.1220177.
- Cannella, D.; Möllers, K. B.; Frigaard, N-U; Jensen, P. E.; Bjerrum, M. J.; Johansen, K. S. and Felby, C. (2016). *Light-driven oxidation of polysaccharides by photosynthetic pigments and a metalloenzyme*. Nature communications, 7, 11134. DOI: 10.1038/ncomms11134.
- Capellán-Pérez, Iñigo; Castro, Carlos de and Arto, Iñaki (2017). *Assessing vulnerabilities and limits in the transition to renewable energies: Land requirements under 100% solar energy scenarios*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 77, 760–782. DOI: 10.1016/j.rser.2017.03.137.
- Carmo-Silva, A. Elizabete and Salvucci, Michael E. (2012). *The temperature response of CO₂ assimilation, photochemical activities and Rubisco activation in Camelina sativa, a potential bioenergy crop with limited capacity for acclimation to heat stress*. Planta, 236 (5), 1433–1445. DOI: 10.1007/s00425-012-1691-1.
- Carrari, Fernando; Nunes-Nesi, Adriano; Gibon, Yves; Lytovchenko, Anna; Loureiro, Marcelo Ehlers and Fernie, Alisdair R. (2003). *Reduced expression of aconitase results in an enhanced rate of photosynthesis and marked shifts in carbon partitioning in illuminated leaves of wild species tomato*. Plant physiology, 133 (3), 1322–1335. DOI: 10.1104/pp.103.026716.
- Carvalho, Josirley de F. C.; Madgwick, Pippa J.; Powers, Stephen J.; Keys, Alfred J.; Lea, Peter J. and Parry, Martin A. J. (2011). *An engineered pathway for glyoxylate metabolism in tobacco plants aimed to avoid the release of ammonia in photorespiration*. BMC biotechnology, 11, 111. DOI: 10.1186/1472-6750-11-111.
- Cavanagh, Amanda P.; South, Paul F.; Bernacchi, Carl J. and Ort, Donald R. (2022). *Alternative pathway to photorespiration protects growth and productivity at elevated temperatures in a model crop*. Plant biotechnology journal, 20 (4), 711–721. DOI: 10.1111/pbi.13750.
- Cemnet (2019). *The Global Cement Report - Online Database of Cement Plants*. Cemnet, Dorking. Available online: <https://www.cemnet.com/global-cement-report/>.
- Chauvy, Remi; Verdonck, Damien; Dubois, Lionel; Thomas, Diane and Weireld, Guy de (2021). *Techno-economic feasibility and sustainability of an integrated carbon capture and conversion process to synthetic natural gas*. Journal of CO₂ Utilization, 47, 101488. DOI: 10.1016/j.jcou.2021.101488.
- ChemBid (2021). *Formic Acid Prices*. ChemBid. Available online: <https://www.chembid.com/de/results/cluster/B/1/?q=ameisen+s%C3%A4ure&filterCurrency=eur>, Access Date: 2/5/2021.
- Chen, Min and Blankenship, Robert E. (2011). *Expanding the solar spectrum used by photosynthesis*. Trends in plant science, 16 (8), 427–431. DOI: 10.1016/j.tplants.2011.03.011.
- Chen, Taiyu; Fang, Yi; Jiang, Qiuyao; Dykes, Gregory F.; Lin, Yongjun; Price, G. Dean; Long, Benedict M. and Liu, Lu-Ning (2022). *Incorporation of Functional Rubisco Activases into Engineered Carboxysomes to Enhance Carbon Fixation*. ACS Synthetic Biology, 11 (1), 154–161. DOI: 10.1021/acssynbio.1c00311.
- Cheng, Wen-Hui; Richter, Matthias H.; May, Matthias M.; Ohlmann, Jens; Lackner, David; Dimroth, Frank; Hannappel, Thomas; Atwater, Harry A. and Lewerenz, Hans-Joachim (2018). *Monolithic Photoelectrochemical Device for Direct Water Splitting with 19% Efficiency*. ACS Energy Letters, 3 (8), 1795–1800. DOI: 10.1021/acsenergylett.8b00920.
- Claassens, Nico J.; Sousa, Diana Z.; Dos Santos, Vitor A. P. Martins; Vos, Willem M. de and van der Oost, John (2016). *Harnessing the power of microbial autotrophy*. Nature reviews. Microbiology, 14 (11), 692–706. DOI: 10.1038/nrmicro.2016.130.
- Clementson, Lesley A. and Wojtasiewicz, Bozena (2019). *Dataset on the absorption characteristics of extracted phytoplankton pigments*. Data in brief, 24, 103875. DOI: 10.1016/j.dib.2019.103875.
- Cossutta, Matteo; McKechnie, Jon and Pickering, Stephen J. (2017). *A comparative LCA of different graphene production routes*. Green Chemistry, 19 (24), 5874–5884. DOI: 10.1039/C7GC02444D.
- Croce, Roberta and van Amerongen, Herbert (2014). *Natural strategies for photosynthetic light harvesting*. Nature chemical biology, 10 (7), 492–501. DOI: 10.1038/nchembio.1555.
- Dalal, Jyoti; Lopez, Harry; Vasani, Naresh B.; Hu, Zhaohui; Swift, Jennifer E.; Yalamanchili, Roopa; Dvora, Mia; Lin, Xiuli; Xie, Deyu; Qu, Rongda and Sederoff, Heike W. (2015). *A photorespiratory bypass increases plant growth and seed yield in biofuel crop Camelina sativa*. Biotechnology for biofuels, 8, 175. DOI: 10.1186/s13068-015-0357-1.
- Dau, Holger; Kurz, Philipp; Weitze, Marc-Denis (2019). *Künstliche Photosynthese: Besser als die Natur?* Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. ISBN: 978-3-662-55717-4 978-3-662-55718-1. Available online: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-55718-1>.

- Davison, Paul A.; Tu, Weiming; Xu, Jiabao; Della Valle, Simona; Thompson, Ian P.; Hunter, C. Neil and Huang, Wei E. (2022). *Engineering a Rhodopsin-Based Photo-Electrosynthetic System in Bacteria for CO₂ Fixation // Engineering a Rhodopsin-Based Photo-Electrosynthetic System in Bacteria for CO₂ Fixation*. ACS Synthetic Biology. DOI: 10.1021/acssynbio.2c00397.
- DECHEMA (2021). 3. Roadmap des Kopernikus-Projektes „P2X“ – Technischer Anhang, Frankfurt am Main. Available online: https://www.kopernikus-projekte.de/lw_resource/datapool/systemfiles/elements/files/d32e444962615928e0537e695e86cf27/live/document/dec_p2x_iitechnischeranhang_web.pdf.
- Del Angel, Raquel; Durán-Álvarez, Juan C. and Zanella, Rodolfo (2018). *TiO₂-Low Band Gap Semiconductor Heterostructures for Water Treatment Using Sunlight-Driven Photocatalysis*. In: Claudia L. Bianchi (Hg.): *Photocatalytic TiO₂. From Airless Jet Spray Technology To Digital Inkjet Printing*. [s.l.]: IntechOpen.
- Deng, Ming-De and Coleman, John R. (1999). *Ethanol Synthesis by Genetic Engineering in Cyanobacteria*. Applied and Environmental Microbiology, 65 (2), 523–528. DOI: 10.1128/AEM.65.2.523-528.1999.
- Deng, Yvonne Y.; Haigh, Martin; Pouwels, Willemijn; Ramaekers, Lou; Brandsma, Ruut; Schimschar, Sven; Grözinger, Jan and Jager, David de (2015). *Quantifying a realistic, worldwide wind and solar electricity supply*. Global Environmental Change, 31, 239–252. DOI: 10.1016/j.gloenvcha.2015.01.005.
- Der SPIEGEL (2019). *Neuer Airbus-Chef verspricht abgasfreie Flugzeuge*. DER SPIEGEL, 4/20/2019. Available online: <https://www.spiegel.de/wissenschaft/technik/guillaume-faury-neuer-airbus-chef-verspricht-abgasfreie-flugzeuge-a-1263788.html>, Access Date: 10/7/2022.
- d’Espaux, Leo; Mendez-Perez, Daniel; Li, Rachel and Keasling, Jay D. (2015). *Synthetic biology for microbial production of lipid-based biofuels*. Current Opinion in Chemical Biology, 29, 58–65. DOI: 10.1016/j.cbpa.2015.09.009.
- Deutzmann, Jörg S.; Sahin, Merve; Spormann, Alfred M. and Harwood, Caroline S. (2015). *Extracellular Enzymes Facilitate Electron Uptake in Biocorrosion and Bioelectrosynthesis*. mBio, 6 (2), e00496-15. DOI: 10.1128/mBio.00496-15.
- Dexter, Jason and Fu, Pengcheng (2009). *Metabolic engineering of cyanobacteria for ethanol production*. Energy Environ. Sci., 2 (8), 857. DOI: 10.1039/b811937f.
- DIN (2016). *14040: Umweltmanagement- Ökobilanz- - Grundsätze und Rahmenbedingungen*. Deutsches Institut für Normung e.V.; Beuth Verlag, Berlin.
- DIN (2018). *14044: Umweltmanagement- Ökobilanz - Anforderungen und Anleitungen*. Deutsches Institut für Normung e.V.; Beuth Verlag, Berlin.
- Dogutan, Dilek K. and Nocera, Daniel G. (2019). *Artificial Photosynthesis at Efficiencies Greatly Exceeding That of Natural Photosynthesis*. Accounts of Chemical Research, 52 (11), 3143–3148. DOI: 10.1021/acs.accounts.9b00380.
- Driever, Steven M. and Kromdijk, Johannes (2013). *Will C₃ crops enhanced with the C₄ CO₂-concentrating mechanism live up to their full potential (yield)?* Journal of experimental botany, 64 (13), 3925–3935. DOI: 10.1093/jxb/ert103.
- Edwards, Erika J. (2019). *Evolutionary trajectories, accessibility and other metaphors: the case of C₄ and CAM photosynthesis*. The New phytologist, 223 (4), 1742–1755. DOI: 10.1111/nph.15851.
- Eisenhut, Marion; Roell, Marc-Sven and Weber, Andreas P. M. (2019). *Mechanistic understanding of photorespiration paves the way to a new green revolution*. The New phytologist, 223 (4), 1762–1769. DOI: 10.1111/nph.15872.
- Energie & Management GmbH. *Produktion und Verwendungen von Wasserstoff weltweit*. Energie & Management Verlagsgesellschaft mbH. Available online: <https://www.energie-und-management.de/nachrichten/detail/produktion-und-verwendungen-von-wasserstoff-weltweit-141123>, Access Date: 10/17/2022.
- Engel, Mareike; Holtmann, Dirk; Ulber, Roland and Tippkötter, Nils (2019). *Increased Biobutanol Production by Mediator-Less Electro-Fermentation*. Biotechnology Journal, 14 (4), 1800514. DOI: 10.1002/biot.201800514.
- Erb, Tobias J. (2011). *Carboxylases in natural and synthetic microbial pathways*. Applied and Environmental Microbiology, 77 (24), 8466–8477. DOI: 10.1128/AEM.05702-11.
- Erb, Tobias J.; Berg, Ivan A.; Brecht, Volker; Müller, Michael; Fuchs, Georg and Alber, Birgit E. (2007). *Synthesis of C₅-dicarboxylic acids from C₂-units involving crotonyl-CoA carboxylase/reductase: the ethylmalonyl-CoA pathway*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 104 (25), 10631–10636. DOI: 10.1073/pnas.0702791104.
- Erb, Tobias J.; Brecht, Volker; Fuchs, Georg; Müller, Michael and Alber, Birgit E. (2009). *Carboxylation mechanism and stereochemistry of crotonyl-CoA carboxylase/reductase, a carboxylating enoyl-thioester reductase*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 106 (22), 8871–8876. DOI: 10.1073/pnas.0903939106.
- Erb, Tobias J. and Zarzycki, Jan (2016). *Biochemical and synthetic biology approaches to improve photosynthetic CO₂-fixation*. Current Opinion in Chemical Biology, 34, 72–79. DOI: 10.1016/j.cbpa.2016.06.026.
- Esiner, Serkan; Wang, Junke and Janssen, René A.J. (2020). *Light-Driven Electrochemical Carbon Dioxide Reduction to Carbon Monoxide and Methane Using Perovskite Photovoltaics*. Cell Reports Physical Science, 1 (5), 100058. DOI: 10.1016/j.xcrp.2020.100058.

- European Commission (2017). *Technology Readiness Level: Guidance Principles for Renewable Energy technologies - Final Report*. Rose, Antonio de; Buna, Marina; Strazza, Carlo; Olivieri, Nicolo; Stevens, Tine; Peeters, Leen und Tawil-Jamault, Daniel. European Commission, Brussels.
- Éva, Csaba; Oszvald, Mária and Tamás, László (2019). *Current and possible approaches for improving photosynthetic efficiency*. Plant science : an international journal of experimental plant biology, 280, 433–440. DOI: 10.1016/j.plantsci.2018.11.010.
- Fasihi, Mahdi; Efimova, Olga and Breyer, Christian (2019). *Techno-economic assessment of CO₂ direct air capture plants*. Journal of Cleaner Production, 224, 957–980. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.03.086.
- Feldman, Aryo B.; Leung, Hei; Baraoidan, Marietta; Elmido-Mabilangan, Abigail; Canicosa, Irma; Quick, William P.; Sheehy, John and Murchie, Erik H. (2017). *Increasing Leaf Vein Density via Mutagenesis in Rice Results in an Enhanced Rate of Photosynthesis, Smaller Cell Sizes and Can Reduce Interveinal Mesophyll Cell Number*. Frontiers in plant science, 8, 1883. DOI: 10.3389/fpls.2017.01883.
- Feldman, Aryo B.; Murchie, Erik H.; Leung, Hei; Baraoidan, Marietta; Coe, Robert; Yu, Su-May; Lo, Shuen-Fang and Quick, William P. (2014). *Increasing leaf vein density by mutagenesis: laying the foundations for C₄ rice*. PloS one, 9 (4), e94947. DOI: 10.1371/journal.pone.0094947.
- Feller, Urs; Anders, Iwona and Mae, Tadahiko (2008). *Rubisco: fate of Rubisco after its enzymatic function in a cell is terminated*. Journal of experimental botany, 59 (7), 1615–1624. DOI: 10.1093/jxb/erm242.
- Finanzen.Net (2021a). *Erdgaspreis - Historische Kurse*. Finanzen.net GmbH. Available online: <https://www.finanzen.net/rohstoffe/erdgas-preis-natural-gas/historisch>, Access Date: 5/11/2021.
- Finanzen.Net (2021b). *Ethanolpreis - Historische Kurse*. Finanzen.net GmbH. Available online: <https://www.finanzen.net/rohstoffe/erdgas-preis-natural-gas/historisch>, Access Date: 5/11/2021.
- Fraunhofer ISE (2020). *Öffentliche Nettostromerzeugung in Deutschland 2019*. Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme. Available online: https://energy-charts.info/charts/energy_pie/chart.htm?l=de&c=DE&year=2019, Access Date: 9/27/2022.
- Fraunhofer IWES/IBP (2017). *Wärmewende 2030 - Schlüsseltechnologien zur Erreichung der mittel- und langfristigen Klimaschutzziele im Gebäudesektor*. Agora Energiewende, Berlin.
- Frischknecht, Rolf; Itten, Rene; Sinha, Parikhit; Wild-Scholten, Mariska de; Zhang, Jia; Heath, Garvin A. and Olson, Carol (2015). *Life Cycle Inventories and Life Cycle Assessments of Photovoltaic Systems*. DOI: 10.2172/1561526.
- Fukayama, Hiroshi; Hatch, Marshall D.; Tamai, Tesshu; Tsuchida, Hiroko; Sudoh, Sizue; Furbank, Robert T. and Miyao, Mitsue (2003). *Activity regulation and physiological impacts of maize C(4)-specific phosphoenolpyruvate carboxylase overproduced in transgenic rice plants*. Photosynthesis Research, 77 (2-3), 227–239. DOI: 10.1023/A:1025861431886.
- Galmés, J.; Conesa, M. À.; Díaz-Espejo, A.; Mir, A.; Perdomo, J. A.; Niinemets, U. and Flexas, J. (2014). *Rubisco catalytic properties optimized for present and future climatic conditions*. Plant science : an international journal of experimental plant biology, 226, 61–70. DOI: 10.1016/j.plantsci.2014.01.008.
- Gao, Zhengxu; Zhao, Hui; Li, Zhimin; Tan, Xiaoming and Lu, Xuefeng (2012). *Photosynthetic production of ethanol from carbon dioxide in genetically engineered cyanobacteria*. Energy Environ. Sci., 5 (12), 9857–9865. DOI: 10.1039/C2EE22675H.
- García de Arquer, F. Pelayo; Dinh, Cao-Thang; Ozden, Adnan; Wicks, Joshua; McCallum, Christopher; Kirmani, Ahmad R.; Nam, Dae-Hyun; Gabardo, Christine; Seifitokaldani, Ali; Wang, Xue; Li, Yuguang C.; Li, Fengwang; Edwards, Jonathan; Richter, Lee J.; Thorpe, Steven J.; Sinton, David and Sargent, Edward H. (2020). *CO₂ electrolysis to multicarbon products at activities greater than 1 A cm⁻²*. Science, 367 (6478), 661–666. DOI: 10.1126/science.aay4217.
- Ghirardi, Maria Lucia; Dubini, Alexandra; Yu, Jianping and Maness, Pin-Ching (2009). *Photobiological hydrogen-producing systems*. Chem. Soc. Rev., 38 (1), 52–61. DOI: 10.1039/B718939G.
- Global Monitoring Laboratory - Carbon Cycle Greenhouse Gases (2022). *Trends in Atmospheric Carbon Dioxide*. Available online: <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>, Access Date: 9/26/2022.
- Goold, Hugh Douglas; Wright, Philip and Hailstones, Deborah (2018). *Emerging Opportunities for Synthetic Biology in Agriculture*. Genes, 9 (7). DOI: 10.3390/genes9070341.
- Goto, Yosuke; Hisatomi, Takashi; Wang, Qian; Higashi, Tomohiro; Ishikiriyama, Kohki; Maeda, Tatsuya; Sakata, Yoshihisa; Okunaka, Sayuri; Tokudome, Hiromasa; Katayama, Masao; Akiyama, Seiji; Nishiyama, Hiroshi; Inoue, Yasunobu; Takewaki, Takahiko; Setoyama, Tohru; Minegishi, Tsutomu; Takata, Tsuyoshi; Yamada, Taro and Domen, Kazunari (2018). *A Particulate Photocatalyst Water-Splitting Panel for Large-Scale Solar Hydrogen Generation*. Joule, 2 (3), 509–520. DOI: 10.1016/j.joule.2017.12.009.
- Haaker, Olga (2015). *Standortwahl von internationalen Industrieunternehmungen*. Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden. ISBN: 9783658091149.
- Haas, Thomas; Krause, Ralf; Weber, Rainer; Demler, Martin and Schmid, Guenter (2018). *Technical photosynthesis involving CO₂ electrolysis and fermentation*. Nature Catalysis, 1 (1), 32–39. DOI: 10.1038/s41929-017-0005-1.

- Hannah Ritchie; Max Roser and Pablo Rosado (2020). *Energy*. Available online: <https://ourworldindata.org/energy-production-consumption>, Access Date: 10/17/2022.
- Häusler, Rainer E.; Hirsch, Heinz-Josef; Kreuzaler, Fritz and Peterhänsel, Christoph (2002). *Overexpression of C(4)-cycle enzymes in transgenic C(3) plants: a biotechnological approach to improve C(3)-photosynthesis*. *Journal of experimental botany*, 53 (369), 591–607. DOI: 10.1093/jexbot/53.369.591.
- Hines, Kevin M.; Chaudhari, Vishalsingh; Edgeworth, Kristen N.; Owens, Thomas G. and Hanson, Maureen R. (2021). *Absence of carbonic anhydrase in chloroplasts affects C3 plant development but not photosynthesis*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 118 (33). DOI: 10.1073/pnas.2107425118.
- Ho, Alec; Zhou, Xinghao; Han, Lihao; Sullivan, Ian; Karp, Christoph; Lewis, Nathan S. and Xiang, Chengxiang (2019). *Decoupling H₂ (g) and O₂ (g) Production in Water Splitting by a Solar-Driven V^{3+/2+} (aq, H₂SO₄)/KOH(aq) Cell*. *ACS Energy Letters*, 4 (4), 968–976. DOI: 10.1021/acsenerylett.9b00278.
- Holtmann, Dirk; Harnisch, Falk (2019). *Die Bioelektrosynthese als essentieller Baustein der Bioökonomie*.
- Hoppe, Wieland; Thonemann, Nils and Bringezu, Stefan (2017). *Life Cycle Assessment of Carbon Dioxide-Based Production of Methane and Methanol and Derived Polymers*. *Journal of Industrial Ecology*, 7 (3), 181. DOI: 10.1111/jiec.12583.
- Huber, Harald; Gallenberger, Martin; Jahn, Ulrike; Eylert, Eva; Berg, Ivan A.; Kockelkorn, Daniel; Eisenreich, Wolfgang and Fuchs, Georg (2008). *A dicarboxylate/4-hydroxybutyrate autotrophic carbon assimilation cycle in the hyperthermophilic Archaeum *Ignicoccus hospitalis**. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105 (22), 7851–7856. DOI: 10.1073/pnas.0801043105.
- IEA (2021). *World Energy Outlook 2021*. International Energy Agency, Paris.
- Ishikawa, Chie; Hatanaka, Tomoko; Misoo, Shuji; Miyake, Chikahiro and Fukayama, Hiroshi (2011). *Functional incorporation of sorghum small subunit increases the catalytic turnover rate of Ru-BisCO in transgenic rice*. *Plant physiology*, 156 (3), 1603–1611. DOI: 10.1104/pp.111.177030.
- ISWA (2012). *Waste to Energy - State of the Art Report*. International Solid Waste Association, Copenhagen.
- Ito, Hidehiro; Kondo, Ryuichi; Yoshimori, Kosei and Kamachi, Toshiaki (2018). *Methane Hydroxylation with Water as an Electron Donor under Light Irradiation in the Presence of Reconstituted Membranes Containing both Photosystem II and a Methane Monooxygenase*. *ChemBiochem: a European journal of chemical biology*, 19 (20), 2152–2155. DOI: 10.1002/cbic.201800324.
- Ito, Seigo; Chen, Peter; Comte, Pascal; Nazeeruddin, Mohammad Khaja; Liska, Paul; Péchy, Péter and Grätzel, Michael (2007). *Fabrication of screen-printing pastes from TiO₂ powders for dye-sensitised solar cells*. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 15 (7), 603–612. DOI: 10.1002/pip.768.
- Izumi, Masanori; Tsunoda, Honami; Suzuki, Yuji; Makino, Amane and Ishida, Hiroyuki (2012). *RBCS1A and RBCS3B, two major members within the Arabidopsis RBCS multigene family, function to yield sufficient RuBisCO content for leaf photosynthetic capacity*. *Journal of experimental botany*, 63 (5), 2159–2170. DOI: 10.1093/jxb/err434.
- Janssen, Marcel; Tramper, Johannes; Mur, Luuc R. and Wijffels, Ren H. (2003). *Enclosed outdoor photobioreactors: Light regime, photosynthetic efficiency, scale-up, and future prospects*. *Biotechnology and Bioengineering*, 81 (2), 193–210. DOI: 10.1002/bit.10468.
- Jensen, Kenneth; Jensen, Poul Erik and Møller, Birger Lindberg (2011). *Light-driven cytochrome P450 hydroxylations*. *ACS chemical biology*, 6 (6), 533–539. DOI: 10.1021/cb100393j.
- Jiao, D. M.; Li, X. and Ji, B. H. (2005). *Photoprotective effects of high level expression of C4 phosphoenolpyruvate carboxylase in transgenic rice during photoinhibition*. *Photosynthetica*, 43 (4), 501–508. DOI: 10.1007/s11099-005-0082-2.
- Jiao, Demao; Huang, Xueqing; Li, Xia; Chi, Wei; Kuang, Tingyun; Zhang, Qide; Ku, Maurice S. B. and Cho, Dongha (2002). *Photosynthetic characteristics and tolerance to photo-oxidation of transgenic rice expressing C(4) photosynthesis enzymes*. *Photosynthesis Research*, 72 (1), 85–93. DOI: 10.1023/A:1016062117373.
- Johnson, Sophie L. (2022). *A Year at the Forefront of Engineering Photosynthesis*. *Biology open*, 11 (7). DOI: 10.1242/bio.059335.
- Kaiser, Simon and Bringezu, Stefan (2020). *Use of carbon dioxide as raw material to close the carbon cycle for the German chemical and polymer industries*. *Journal of Cleaner Production*, 271, 122775. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.122775.
- Kaiser, Simon; Prontnicki, Katharina and Bringezu, Stefan (2021). *Environmental and economic assessment of global and German production locations for CO₂-based methanol and naphtha*. *Green Chemistry*. DOI: 10.1039/D1GC01546J.
- Karki, Shanta; Rizal, Govinda and Quick, William Paul (2013). *Improvement of photosynthesis in rice (*Oryza sativa* L.) by inserting the C4 pathway*. *Rice (New York, N.Y.)*, 6 (1), 28. DOI: 10.1186/1939-8433-6-28.
- Katherine Bourzac (2016). *The artificial leaf sprouts in rocky soil*. American Chemical Society, 2016. Available online: <https://cen.acs.org/articles/94/146/artificial-leaf-sprout-combat-climate.html>, Access Date: 10/17/2022.

- Kebeish, Rashad; Niessen, Markus; Thiruveedhi, Krishnaveni; Bari, Rafijul; Hirsch, Heinz-Josef; Rosenkranz, Ruben; Stähler, Norma; Schönfeld, Barbara; Kreuzaler, Fritz and Peterhänsel, Christoph (2007). *Chloroplastic photorespiratory bypass increases photosynthesis and biomass production in Arabidopsis thaliana*. Nature Biotechnology, 25 (5), 593–599. DOI: 10.1038/nbt1299.
- KI Web (2021). *Ethylenpreis für Kontrakte. Kunststoff Information*. Available online: <https://www.kiweb.de/Default.aspx?pageid=33340&referer=%2fdefault.aspx%3fpageid%3d33333>, Access Date: 5/21/2021.
- Kibria Nabil, Shariful; McCoy, Sean and Kibria, Md Golam (2021). *Comparative life cycle assessment of electrochemical upgrading of CO₂ to fuels and feedstocks*. Green Chem, 23 (2), 867–880. DOI: 10.1039/DOGC02831B.
- Konstantin, Panos (2017). *Praxisbuch Energiewirtschaft*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. ISBN: 9783662498231.
- Koteyeva, Nuria K.; Voznesenskaya, Elena V.; Berry, James O.; Cousins, Asaph B. and Edwards, Gerald E. (2016). *The unique structural and biochemical development of single cell C₄ photosynthesis along longitudinal leaf gradients in Bienertia sinuspersici and Suaeda aralocaspica (Chenopodiaceae)*. Journal of experimental botany, 67 (9), 2587–2601. DOI: 10.1093/jxb/erwo82.
- Ku, M. S.; Agarie, S.; Nomura, M.; Fukayama, H.; Tsuchida, H.; Ono, K.; Hirose, S.; Toki, S.; Miyao, M. and Matsuoka, M. (1999). *High-level expression of maize phosphoenolpyruvate carboxylase in transgenic rice plants*. Nature Biotechnology, 17 (1), 76–80. DOI: 10.1038/5256.
- Kubis, Armin and Bar-Even, Arren (2019). *Synthetic biology approaches for improving photosynthesis*. Journal of experimental botany, 70 (5), 1425–1433. DOI: 10.1093/jxb/erzo29.
- Lan, Ethan I. and Liao, James C. (2011). *Metabolic engineering of cyanobacteria for 1-butanol production from carbon dioxide*. Metabolic Engineering, 13 (4), 353–363. DOI: 10.1016/j.ymben.2011.04.004.
- Lan, Ethan I. and Liao, James C. (2013). *Microbial synthesis of n-butanol, isobutanol, and other higher alcohols from diverse resources*. Bioresource Technology, 135, 339–349. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.09.104.
- Leff, Billie; Ramankutty, Navin and Foley, Jonathan A. (2004). *Geographic distribution of major crops across the world*. Global Biogeochemical Cycles, 18 (1), n/a–n/a. DOI: 10.1029/2003GB002108.
- Leister, Dario (2019b). *Genetic Engineering, Synthetic Biology and the Light Reactions of Photosynthesis*. Plant physiology, 179 (3), 778–793. DOI: 10.1104/pp.18.00360.
- Leister, Dario (2019a). *Thawing out frozen metabolic accidents*. BMC biology, 17 (1), 8. DOI: 10.1186/s12915-018-0621-5.
- Leister, Dario (2012). *How Can the Light Reactions of Photosynthesis be Improved in Plants?* Frontiers in plant science, 3, 199. DOI: 10.3389/fpls.2012.00199.
- Li, X. and Wang, C. (2013). *Physiological and metabolic changes of transgenic rice plant with increased activity of phosphoenolpyruvate carboxylase during flowering stage*. Acta Physiol. Plant (35), 1503–1512.
- Liang, Yu Teng; Vijayan, Baiju K.; Gray, Kimberly A. and Hersam, Mark C. (2011). *Minimizing graphene defects enhances titania nanocomposite-based photocatalytic reduction of CO₂ for improved solar fuel production*. Nano letters, 11 (7), 2865–2870. DOI: 10.1021/nl2012906.
- Lin, Myat T.; Occhialini, Alessandro; Andralojc, P. John; Parry, Martin A. J. and Hanson, Maureen R. (2014). *A faster RuBisCO with potential to increase photosynthesis in crops*. Nature, 513 (7519), 547–550. DOI: 10.1038/nature13776.
- Liu, Chong; Colón, Brendan C.; Ziesack, Marika; Silver, Pamela A. and Nocera, Daniel G. (2016). *Water splitting-biosynthetic system with CO₂ reduction efficiencies exceeding photosynthesis*. Science, 352 (6290), 1210–1213. DOI: 10.1126/science.aaf5039.
- Liu, Chong; Sakimoto, Kelsey K.; Colón, Brendan C.; Silver, Pamela A. and Nocera, Daniel G. (2017). *Ambient nitrogen reduction cycle using a hybrid inorganic-biological system*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 114 (25), 6450–6455. DOI: 10.1073/pnas.1706371114.
- Liu, Guanyu; Sheng, Yuan; Ager, Joel W.; Kraft, Markus and Xu, Rong (2019). *Research advances towards large-scale solar hydrogen production from water*. EnergyChem, 1 (2), 100014. DOI: 10.1016/j.enchem.2019.100014.
- Liu, Zengcai; Yang, Hongzhou; Kutz, Robert and Masel, Richard I. (2018). *CO₂ Electrolysis to CO and O₂ at High Selectivity, Stability and Efficiency Using Sustainion Membranes*. Journal of The Electrochemical Society, 165 (15), J3371–J3377. DOI: 10.1149/2.0501815jes.
- Loescher, W. H.; Tyson, R. H.; Everard, J. D.; Redgwell, R. J. and Bielecki, R. L. (1992). *Mannitol Synthesis in Higher Plants: Evidence for the Role and Characterization of a NADPH-Dependent Mannose 6-Phosphate Reductase*. Plant physiology, 98 (4), 1396–1402. DOI: 10.1104/pp.98.4.1396.
- Loescher, Wayne H. (1987). *Physiology and metabolism of sugar alcohols in higher plants*. Physiologia plantarum, 70 (3), 553–557. DOI: 10.1111/j.1365-3054.1987.tb02857.x.
- Long, Benedict M.; Hee, Wei Yih; Sharwood, Robert E.; Rae, Benjamin D.; Kaines, Sarah; Lim, Yi-Leen; Nguyen, Nghiem D.; Massey, Baxter; Bala, Soumi; Caemmerer, Susanne von; Badger, Murray R. and Price, G. Dean (2018). *Carboxysome encapsulation of the CO₂-fixing enzyme RuBisCO in tobacco chloroplasts*. Nature communications, 9 (1), 3570. DOI: 10.1038/s41467-018-06044-0.

- Lorenzo, Víctor de; Prather, Kristala Lj; Chen, Guo-Qiang; O'Day, Elizabeth; Kameke, Conrad von; Oyarzún, Diego A.; Hosta-Rigau, Leticia; Alsafar, Habiba; Cao, Cong; Ji, Weizhi; Okano, Hideyuki; Roberts, Richard J.; Ronaghi, Mostafa; Yeung, Karen; Zhang, Feng and Lee, Sang Yup (2018). *The power of synthetic biology for bioproduction, remediation and pollution control: The UN's Sustainable Development Goals will inevitably require the application of molecular biology and biotechnology on a global scale*. EMBO reports, 19 (4). DOI: 10.15252/embr.201745658.
- Lozanovski, Aleksandar (2019). *LCA of CO₂ Direct Air Capture*. 17th International Conference on Carbon Dioxide Utilization, Aachen, 2019.
- Made in China (2022). *Formic Acid Price - Price, Manufacturers & Suppliers*. Available online: https://www.made-in-china.com/products-search/hot-china-products/Formic_Acid_Price.html, Access Date: 10/7/2022.
- Maier, Alexandra; Fahnenstich, Holger; Caemmerer, Susanne von; Engqvist, Martin K. M.; Weber, Andreas P. M.; Flügge, Ulf-Ingo and Maurino, Veronica G. (2012). *Transgenic Introduction of a Glycolate Oxidative Cycle into A. thaliana Chloroplasts Leads to Growth Improvement*. Frontiers in plant science, 3, 38. DOI: 10.3389/fpls.2012.00038.
- Mariz, Beatriz de Pina; Carvalho, Sara; Batalha, Iris L. and Pina, Ana Sofia (2021). *Artificial enzymes bringing together computational design and directed evolution*. Organic & biomolecular chemistry, 19 (9), 1915–1925. DOI: 10.1039/d0ob02143a.
- Mattick, Carolyn S.; Landis, Amy E.; Allenby, Braden R. and Genovese, Nicholas J. (2015). *Anticipatory Life Cycle Analysis of In Vitro Biomass Cultivation for Cultured Meat Production in the United States*. Environmental science & technology, 49 (19), 11941–11949. DOI: 10.1021/acs.est.5b01614.
- Mattozzi, Matthew d.; Ziesack, Marika; Voges, Mathias J.; Silver, Pamela A. and Way, Jeffrey C. (2013). *Expression of the sub-pathways of the Chloroflexus aurantiacus 3-hydroxypropionate carbon fixation bicycle in E. coli: Toward horizontal transfer of autotrophic growth*. Metabolic Engineering, 16, 130–139. DOI: 10.1016/j.ymben.2013.01.005.
- Mehmeti, Andi; Angelis-Dimakis, Athanasios; Arampatzis, George; McPhail, Stephen and Ulgiati, Sergio (2018). *Life Cycle Assessment and Water Footprint of Hydrogen Production Methods: From Conventional to Emerging Technologies*. Environments, 5 (2), 24. DOI: 10.3390/environments5020024.
- Mellor, Silas Busck; Nielsen, Agnieszka Zygadlo; Burow, Meike; Motawia, Mohammed Saddik; Jakubauskas, Dainius; Møller, Birger Lindberg and Jensen, Poul Erik (2016). *Fusion of Ferredoxin and Cytochrome P450 Enables Direct Light-Driven Biosynthesis*. ACS chemical biology, 11 (7), 1862–1869. DOI: 10.1021/acscchembio.6b00190.
- Mellor, Silas Busck; Vinde, Marcos Hamborg; Nielsen, Agnieszka Zygadlo; Hanke, Guy Thomas; Abdiaziz, Kaltum; Roessler, Maxie M.; Burow, Meike; Motawia, Mohammed Saddik; Møller, Birger Lindberg and Jensen, Poul Erik (2019). *Defining optimal electron transfer partners for light-driven cytochrome P450 reactions*. Metabolic Engineering, 55, 33–43. DOI: 10.1016/j.ymben.2019.05.003.
- Methanex (2021). *Methanex Monthly Average Regional Posted Contract Price History*. Methanex Cooperation. Available online: <https://www.methanex.com/our-business/pricing>, Access Date: 5/2/2021.
- Meunier, Nicolas; Chauvy, Remi; Mouhoubi, Seloua; Thomas, Diane and Weireld, Guy de (2020). *Alternative production of methanol from industrial CO₂*. Renewable Energy, 146, 1192–1203. DOI: 10.1016/j.renene.2019.07.010.
- Miyagawa, Y.; Tamoi, M. and Shigeoka, S. (2001). *Overexpression of a cyanobacterial fructose-1,6-/sedoheptulose-1,7-bisphosphatase in tobacco enhances photosynthesis and growth*. Nature Biotechnology, 19 (10), 965–969. DOI: 10.1038/nbt1001-965.
- Miyao, Mitsue; Masumoto, Chisato; Miyazawa, Shin-Ichi and Fukayama, Hiroshi (2011). *Lessons from engineering a single-cell C(4) photosynthetic pathway into rice*. Journal of experimental botany, 62 (9), 3021–3029. DOI: 10.1093/jxb/err023.
- Moni, Sheikh Moniruzzaman; Mahmud, Roksana; High, Karen and Carbajales-Dale, Michael (2020). *Life cycle assessment of emerging technologies: A review*. Journal of Industrial Ecology, 24 (1), 52–63. DOI: 10.1111/jiec.12965.
- Morais, Eduardo; O'Modhrain, Colin; Thampi, K. Ravindranathan and Sullivan, James A. (2019). *Visible Light-Driven Gas-Phase Artificial Photosynthesis Reactions over Ruthenium Metal Nanoparticles Modified with Anatase TiO₂*. International Journal of Photoenergy, 2019, 1–10. DOI: 10.1155/2019/3651603.
- Mordor Intelligence (2022). *Formic Acid Market 2022 - Share, Growth & Industry Trends*. Available online: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/formic-acid-market>, Access Date: 10/7/2022.
- Mostert and Bringezu (2019). *Measuring Product Material Footprint as New Life Cycle Impact Assessment Method: Indicators and Abiotic Characterization Factors*. Resources, 8 (2), 61. DOI: 10.3390/resources8020061.
- Müller, Leonard Jan; Kätelhön, Arne; Bachmann, Marvin; Zimmermann, Arno; Sternberg, André and Bardow, André (2020a). *A Guideline for Life Cycle Assessment of Carbon Capture and Utilization*. Frontiers in Energy Research, 8. DOI: 10.3389/fenrg.2020.00015.
- Müller, Leonard Jan; Kätelhön, Arne; Bringezu, Stefan; McCoy, Sean; Suh, Sangwon; Edwards, Robert; Sick, Volker; Kaiser, Simon; Cuéllar-Franca, Rosa; El Khamlichi, Aïcha; Lee, Jay H.;

- Assen, Niklas von der and Bardow, André (2020b). *The carbon footprint of the carbon feedstock CO₂*. Energy Environ. Sci. DOI: 10.1039/D0EE01530J.
- National Oceanic and Atmospheric Administration (2021). *2020 was Earth's 2nd-hottest year, just behind 2016*. Available online: <https://www.noaa.gov/news/2020-was-earth-s-2nd-hottest-year-just-behind-2016>, Access Date: 9/26/2022.
- Nayak, Lopamudra; Panda, Darshan; Dash, Goutam Kumar; Lal, Milan Kumar; Swain, Padmini; Baig, M. J. and Kumar, Awadhesh (2022). *A chloroplast Glycolate catabolic pathway bypassing the endogenous photorespiratory cycle enhances photosynthesis, biomass and yield in rice (Oryza sativa L.)*. Plant science : an international journal of experimental plant biology, 314, 111103. DOI: 10.1016/j.plantsci.2021.111103.
- Neațu, Ștefan; Maciá-Agulló, Juan Antonio; Concepción, Patricia and Garcia, Hermenegildo (2014). *Gold-copper nanoalloys supported on TiO₂ as photocatalysts for CO₂ reduction by water*. Journal of the American Chemical Society, 136 (45), 15969–15976. DOI: 10.1021/ja506433k.
- Nevin, Kelly P.; Woodard, Trevor L.; Franks, Ashley E.; Summers, Zarath M. and Lovley, Derek R. (2010). *Microbial electro-synthesis: feeding microbes electricity to convert carbon dioxide and water to multicarbon extracellular organic compounds*. mBio, 1 (2). DOI: 10.1128/mBio.00103-10.
- Nichols, Eva M.; Gallagher, Joseph J.; Liu, Chong; Su, Yude; Resasco, Joaquin; Yu, Yi; Sun, Yujie; Yang, Peidong; Chang, Michelle C. Y. and Chang, Christopher J. (2015). *Hybrid bioinorganic approach to solar-to-chemical conversion*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 112 (37), 11461–11466. DOI: 10.1073/pnas.1508075112.
- Nielsen, Agnieszka Zygadlo; Ziersen, Bibi; Jensen, Kenneth; Lassen, Lærke Münter; Olsen, Carl Erik; Møller, Birger Lindberg and Jensen, Poul Erik (2013). *Redirecting photosynthetic reducing power toward bioactive natural product synthesis*. ACS Synthetic Biology, 2 (6), 308–315. DOI: 10.1021/sb300128r.
- Nitopi, Stephanie; Bertheussen, Erlend; Scott, Soren B.; Liu, Xinyan; Engstfeld, Albert K.; Horch, Sebastian; Seger, Brian; Stephens, Ifan E. L.; Chan, Karen; Hahn, Christopher; Nørskov, Jens K.; Jaramillo, Thomas F. and Chorkendorff, Ib (2019). *Progress and Perspectives of Electrochemical CO₂ Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte*. Chemical reviews, 119 (12), 7610–7672. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00705.
- Nölke, Greta; Houdelet, Marcel; Kreuzaler, Fritz; Peterhänsel, Christoph and Schillberg, Stefan (2014). *The expression of a recombinant glycolate dehydrogenase polyprotein in potato (Solanum tuberosum) plastids strongly enhances photosynthesis and tuber yield*. Plant biotechnology journal, 12 (6), 734–742. DOI: 10.1111/pbi.12178.
- Nørskov, Jens; Latimer, Allegra. and Dickens, Collin. (2019). *Research needs towards sustainable production of fuels and chemicals*. SunEnergy Initiative, Brussels. Available online: <https://www.energy-x.eu/research-needs-report/>.
- NOW GmbH (2018). *IndWEDE Industrialisierung der Wasserelektrolyse in Deutschland - Chancen und Herausforderungen für nachhaltigen Wasserstoff für Verkehr, Strom und Wärme*. Smolinka, Tom; Wiebe, Nikolai; Sterchele, Philip; Palzer, Andreas; Lehner, Franz; Jansen, Malter; Kiemel, Steffen; Miehe, Robert; Wahren, Sylvia und Zimmermann, Fabian. Nationale Organisation Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie, Berlin.
- Nowicka, Beatrycze (2019). *Target genes for plant productivity improvement*. Journal of biotechnology, 298, 21–34. DOI: 10.1016/j.jbiotec.2019.04.008.
- Nowicka, Beatrycze; Ciura, Joanna; Szymańska, Renata and Kruk, Jerzy (2018). *Improving photosynthesis, plant productivity and abiotic stress tolerance - current trends and future perspectives*. Journal of plant physiology, 231, 415–433. DOI: 10.1016/j.jplph.2018.10.022.
- Nozzi, Nicole E.; Oliver, John W. K. and Atsumi, Shota (2013). *Cyanobacteria as a Platform for Biofuel Production*. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 1. DOI: 10.3389/fbioe.2013.00007.
- NREL (2015). *Reference Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5. National Renewable Energy Laboratory*. Available online: <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra.html>, Access Date: 11/9/2022.
- Nunes-Nesi, Adriano; Araújo, Wagner L. and Fernie, Alisdair R. (2011). *Targeting mitochondrial metabolism and machinery as a means to enhance photosynthesis*. Plant physiology, 155 (1), 101–107. DOI: 10.1104/pp.110.163816.
- Nunes-Nesi, Adriano; Carrari, Fernando; Lytovchenko, Anna; Smith, Anna M. O.; Loureiro, Marcelo Ehlers; Ratcliffe, R. George; Sweetlove, Lee J. and Fernie, Alisdair R. (2005). *Enhanced photosynthetic performance and growth as a consequence of decreasing mitochondrial malate dehydrogenase activity in transgenic tomato plants*. Plant physiology, 137 (2), 611–622. DOI: 10.1104/pp.104.055566.
- Nunes-Nesi, Adriano; Sulpice, Ronan; Gibon, Yves and Fernie, Alisdair R. (2008). *The enigmatic contribution of mitochondrial function in photosynthesis*. Journal of experimental botany, 59 (7), 1675–1684. DOI: 10.1093/jxb/ern002.
- Occhialini, Alessandro; Lin, Myat T.; Andralojc, P. John; Han-son, Maureen R. and Parry, Martin A. J. (2016). *Transgenic tobacco plants with improved cyanobacterial Rubisco expression but no extra assembly factors grow at near wild-type rates if provided with elevated CO₂*. The Plant journal : for cell and molecular biology, 85 (1), 148–160. DOI: 10.1111/tpj.13098.

- OECD (2019). *Steelmaking Capacity*. Organisation for Economic Co-operation and Development. Available online: https://stats.oecd.org/Index.aspx?datasetcode=STI_STEEL_MAKINGCAPACITY, Access Date: 2/3/2020.
- Ogawa, Shun; Suzuki, Yuji; Yoshizawa, Ryuichi; Kanno, Keiichi and Makino, Amane (2012). *Effect of individual suppression of RBCS multigene family on RuBisCO contents in rice leaves*. *Plant, Cell and Environment*, 35 (3), 546–553. DOI: 10.1111/j.1365-3040.2011.02434.x.
- Ola, Oluwafunmilola and Maroto-Valer, M. Mercedes (2015). *Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction*. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 24, 16–42. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001.
- Oliver, John W. K. and Atsumi, Shota (2014). *Metabolic design for cyanobacterial chemical synthesis*. *Photosynthesis Research*, 120 (3), 249–261. DOI: 10.1007/s11120-014-9997-4.
- Orr, Douglas J.; Alcântara, André; Kapralov, Maxim V.; Andralojc, P. John; Carmo-Silva, Elizabete and Parry, Martin A. J. (2016). *Surveying RuBisCO Diversity and Temperature Response to Improve Crop Photosynthetic Efficiency*. *Plant physiology*, 172 (2), 707–717. DOI: 10.1104/pp.16.00750.
- Orr, Douglas J.; Pereira, Auderlan M.; da Fonseca Pereira, Paula; Pereira-Lima, Ítalo A.; Zsögön, Agustin and Araújo, Wagner L. (2017). *Engineering photosynthesis: progress and perspectives*. *Frontiers in Research*, 6, 1891. DOI: 10.12688/f1000research.12181.1.
- Osterloh, Frank E. (2017). *Photocatalysis versus Photosynthesis: A Sensitivity Analysis of Devices for Solar Energy Conversion and Chemical Transformations*. *ACS Energy Letters*, 2 (2), 445–453. DOI: 10.1021/acsenergylett.6b00665.
- Parry, Martin A. J.; Andralojc, P. John; Scales, Joanna C.; Salvucci, Michael E.; Carmo-Silva, A. Elizabete; Alonso, Hernan and Whitney, Spencer M. (2013). *Rubisco activity and regulation as targets for crop improvement*. *Journal of experimental botany*, 64 (3), 717–730. DOI: 10.1093/jxb/ers336.
- Pérez, Adam A.; Chen, Que; Hernández, Hugo Pineda; Branco Dos Santos, Filipe and Hellingwerf, Klaas J. (2019). *On the use of oxygenic photosynthesis for the sustainable production of commodity chemicals*. *Physiologia plantarum*, 166 (1), 413–427. DOI: 10.1111/ppl.12946.
- Peter, Dominik M.; Schada von Borzyskowski, Lennart; Kiefer, Patrick; Christen, Philipp; Vorholt, Julia A. and Erb, Tobias J. (2015). *Screening and Engineering the Synthetic Potential of Carboxylating Reductases from Central Metabolism and Polyketide Biosynthesis*. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 54 (45), 13457–13461. DOI: 10.1002/anie.201505282.
- Peterhansel, Christoph (2011). *Best practice procedures for the establishment of a C(4) cycle in transgenic C(3) plants*. *Journal of experimental botany*, 62 (9), 3011–3019. DOI: 10.1093/jxb/erro27.
- Pharr, D. M.; Stoop, J.M.H.; Williamson, J. D.; Feusi, M. Studer E.; Massel, M. O. and Conkling, M. A. (1995). *The Dual Role of Mannitol as Osmoprotectant and Photoassimilate in Celery*. *HortScience*, 30 (6), 1182–1188. DOI: 10.21273/HORTSCI.30.6.1182.
- Plastics Europe (2005). *Eco-profiles of the European Plastics Industry - Reformer Hydrogen*. Plastics Europe, Brussels. Available online: <https://plasticseurope.org/sustainability/circularity/life-cycle-thinking/eco-profiles-set/>.
- Prajapati, Aditya and Singh, Meenesh R. (2019). *Assessment of Artificial Photosynthetic Systems for Integrated Carbon Capture and Conversion*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7 (6), 5993–6003. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b04969.
- Price, G. Dean; Badger, Murray R. and Caemmerer, Susanne von (2011). *The prospect of using cyanobacterial bicarbonate transporters to improve leaf photosynthesis in C₃ crop plants*. *Plant physiology*, 155 (1), 20–26. DOI: 10.1104/pp.110.164681.
- Price, G. Dean; Pengelly, Jasper J. L.; Forster, Britta; Du, Jiahui; Whitney, Spencer M.; Caemmerer, Susanne von; Badger, Murray R.; Howitt, Susan M. and Evans, John R. (2013). *The cyanobacterial CCM as a source of genes for improving photosynthetic CO₂ fixation in crop species*. *Journal of experimental botany*, 64 (3), 753–768. DOI: 10.1093/jxb/ers257.
- Prins, Anneke; Orr, Douglas J.; Andralojc, P. John; Reynolds, Matthew P.; Carmo-Silva, Elizabete and Parry, Martin A. J. (2016). *RuBisCO catalytic properties of wild and domesticated relatives provide scope for improving wheat photosynthesis*. *Journal of experimental botany*, 67 (6), 1827–1838. DOI: 10.1093/jxb/erv574.
- Prognos AG (2020). *Kosten und Transformationspfade für strombasierte Energieträger - Endbericht zum Projekt „Transformationspfade und regulatorischer Rahmen für synthetische Brennstoffe“*. Kreidelmeyer, Sven; Dambeck, Hans; Kirchner, Almut und Wunsch, Marco.
- Qian Wang; Julien Warnan; Santiago Rodríguez-Jiménez; Jane J. Leung; Shafeer Kalathil; Virgil Andrei; Kazunari Domen; Erwin Reisner; Wang, Qian; Warnan, Julien; Rodríguez-Jiménez, Santiago; Leung, Jane J.; Kalathil, Shafeer; Andrei, Virgil; Domen, Kazunari and Reisner, Erwin (2020). *Molecularly engineered photocatalyst sheet for scalable solar formate production from carbon dioxide and water*. *Nature Energy*, 5 (9), 703–710. DOI: 10.1038/s41560-020-0678-6.
- Qin, Na; Xu, Weigang; Hu, Lin; Li, Yan; Wang, Huiwei; Qi, Xueli; Fang, Yuhui and Hua, Xia (2016). *Drought tolerance and proteomics studies of transgenic wheat containing the maize C₄ phosphoenolpyruvate carboxylase (PEPC) gene*. *Protoplasma*, 253 (6), 1503–1512. DOI: 10.1007/s00709-015-0906-2.
- Rae, Benjamin D.; Long, Benedict M.; Förster, Britta; Nguyen, Nghiem D.; Velanis, Christos N.; Atkinson, Nicky; Hee, Wei Yih; Mukherjee, Bratati; Price, G. Dean and McCormick, Alistair

- J. (2017). *Progress and challenges of engineering a biophysical CO₂-concentrating mechanism into higher plants*. Journal of experimental botany, 68 (14), 3717–3737. DOI: 10.1093/jxb/erx133.
- Ragsdale, Stephen W. and Pierce, Elizabeth (2008). *Acetogenesis and the Wood-Ljungdahl pathway of CO₂ fixation*. Biochimica et biophysica acta, 1784 (12), 1873–1898. DOI: 10.1016/j.bbapap.2008.08.012.
- Rasool, Saiema and Mohamed, Rozi (2016). *Plant cytochrome P450s: nomenclature and involvement in natural product biosynthesis*. Protoplasma, 253 (5), 1197–1209. DOI: 10.1007/s00709-015-0884-4.
- Roell, Marc-Sven; Schada von Borzykowski, Lennart; Westhoff, Philipp; Plett, Anastasija; Paczia, Nicole; Claus, Peter; Urte, Schlueter; Erb, Tobias J. and Weber, Andreas P. M. (2021). *A synthetic C₄ shuttle via the β-hydroxyaspartate cycle in C₃ plants*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 118 (21). DOI: 10.1073/pnas.2022307118.
- Roell, Marc-Sven and Zurbriggen, Matias D. (2020). *The impact of synthetic biology for future agriculture and nutrition*. Current Opinion in Biotechnology, 61, 102–109. DOI: 10.1016/j.copbio.2019.10.004.
- Roh, Kosan; Bardow, André; Bongartz, Dominik; Burre, Jan-nik; Chung, Wonsuk; Deutz, Sarah; Han, Dongho; Heßelmann, Matthias; Kohlhaas, Yannik; König, Andrea; Lee, Jeehwan S.; Meys, Raoul; Völker, Simon; Wessling, Matthias; Lee, Jay H. and Mitsos, Alexander (2020). *Early-stage evaluation of emerging CO₂ utilization technologies at low technology readiness levels*. Green Chemistry, 22 (12), 3842–3859. DOI: 10.1039/C9GC04440J.
- Russo, David A.; Zedler, Julie A. Z. and Jensen, Poul Erik (2019). *A force awakens: exploiting solar energy beyond photosynthesis*. Journal of experimental botany, 70 (6), 1703–1710. DOI: 10.1093/jxb/erz054.
- Sacchelli, S.; Garegnani, G.; Geri, F.; Grilli, G.; Paletto, A.; Zambelli, P.; Ciolli, M. and Vettorato, D. (2016). *Trade-off between photovoltaic systems installation and agricultural practices on arable lands: An environmental and socio-economic impact analysis for Italy*. Land Use Policy, 56, 90–99. DOI: 10.1016/j.landusepol.2016.04.024.
- Savakis, Philipp E.; Angermayr, S. Andreas and Hellingwerf, Klaas J. (2013). *Synthesis of 2,3-butanediol by Synechocystis sp. PCC6803 via heterologous expression of a catabolic pathway from lactic acid- and enterobacteria*. Metabolic Engineering, 20, 121–130. DOI: 10.1016/j.ymben.2013.09.008.
- Savir, Yonatan; Noor, Elad; Milo, Ron and Tlustý, Tsvi (2010). *Cross-species analysis traces adaptation of Rubisco toward optimality in a low-dimensional landscape*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 107 (8), 3475–3480. DOI: 10.1073/pnas.0911663107.
- Scheffen, Marieke; Marchal, Daniel G.; Beneyton, Thomas; Schuller, Sandra K.; Klose, Melanie; Diehl, Christoph; Lehmann, Jessica; Pfister, Pascal; Carrillo, Martina; He, Hai; Aslan, Selçuk; Cortina, Niña S.; Claus, Peter; Bollschweiler, Daniel; Baret, Jean-Christophe; Schuller, Jan M.; Zarzycki, Jan; Bar-Even, Arren and Erb, Tobias J. (2021). *A new-to-nature carboxylation module to improve natural and synthetic CO₂ fixation*. Nature Catalysis, 4 (2), 105–115. DOI: 10.1038/s41929-020-00557-y.
- Schmermund, Luca; Jurkaš, Valentina; Özgen, F. Feyza; Barone, Giovanni D.; Büchenschütz, Hanna C.; Winkler, Christoph K.; Schmidt, Sandy; Kourist, Robert and Kroutil, Wolfgang (2019). *Photo-Biocatalysis: Biotransformations in the Presence of Light*. ACS Catalysis, 9 (5), 4115–4144. DOI: 10.1021/acscatal.9b00656.
- Schomberg, Anna C.; Bringezu, Stefan and Flörke, Martina (2021). *Extended life cycle assessment reveals the spatially-explicit water scarcity footprint of a lithium-ion battery storage*. Communications Earth & Environment, 2 (1). DOI: 10.1038/s43247-020-00080-9.
- Schwander, T.; Schande von Borzyskowski, L.; Burgener, S.; Cortina, NS. and Erb, TJ. (2022). *Design and realization of a synthetic cycle for the fixation of carbon dioxide, submitted*.
- Schwander, Thomas; Schada von Borzyskowski, Lennart; Burgener, Simon; Cortina, Niña Socorro and Erb, Tobias J. (2016). *A synthetic pathway for the fixation of carbon dioxide in vitro*. Science, 354 (6314), 900–904. DOI: 10.1126/science.aah5237.
- Semin, B. K.; Davletshina, L. N. and Rubin, A. B. (2019). *Effect of sucrose-bound polynuclear iron oxyhydroxide nanoparticles on the efficiency of electron transport in the photosystem II membranes*. Photosynthesis Research, 142 (1), 57–67. DOI: 10.1007/s11120-019-00647-4.
- Shih, Patrick M. (2018). *Towards a sustainable bio-based economy: Redirecting primary metabolism to new products with plant synthetic biology*. Plant science : an international journal of experimental plant biology, 273, 84–91. DOI: 10.1016/j.plantsci.2018.03.012.
- Shih, Patrick M.; Zarzycki, Jan; Niyogi, Krishna K. and Kerfeld, Cheryl A. (2014). *Introduction of a synthetic CO₂-fixing photorespiratory bypass into a cyanobacterium*. The Journal of biological chemistry, 289 (14), 9493–9500. DOI: 10.1074/jbc.C113.543132.
- Shockley, William and Queisser, Hans J. (1961). *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*. Journal of Applied Physics, 32 (3), 510–519. DOI: 10.1063/1.1736034.
- SolarGIS (2020). *GlobalSolarAtlas*. World Bank Group. Available online: <https://globalsolaratlas.info>, Access Date: 2/1/2021.
- Solarthermie.net. *Globalstrahlung in Deutschland*. ub.de Fachwissen GmbH. Available online: <https://www.solarthermie.net/wissen/globalstrahlung-deutschland#:~:text=Die%20Globalstrahlung%20in%20Deutschland%20An%20sonnigen%20>

- Sommertagen%20kann,nach%20Standort%20900%20bis%201200%20Kilowattstunden%20pro%20Quadratmeter., Access Date: 9/27/2022.
- Sorigué, Damien; Légeret, Bertrand; Cuiné, Stéphan; Blangy, Stéphanie; Moulin, Solène; Billon, Emmanuelle; Richaud, Pierre; Brugière, Sabine; Couté, Yohann; Nurizzo, Didier; Müller, Pavel; Brettel, Klaus; Pignol, David; Arnoux, Pascal; Li-Beisson, Yonghua; Peltier, Gilles and Beisson, Fred (2017). *An algal photoenzyme converts fatty acids to hydrocarbons*. *Science*, 357 (6354), 903–907. DOI: 10.1126/science.aan6349.
- South, Paul F.; Cavanagh, Amanda P.; Liu, Helen W. and Ort, Donald R. (2019). *Synthetic glycolate metabolism pathways stimulate crop growth and productivity in the field*. *Science*, 363 (6422). DOI: 10.1126/science.aat9077.
- Statista (2022). *Wasserstoff: Produktion und Verwendung weltweit 2019*. Available online: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/1195241/umfrage/produktion-und-verwendung-von-wasserstoff-weltweit/>, Access Date: 11/8/2022.
- Steffen, Bjarne (2020). *Estimating the cost of capital for renewable energy projects*. *Energy Economics*, 88, 104783. DOI: 10.1016/j.eneco.2020.104783.
- Steinmann, Zoran J. N.; Schipper, Aafke M.; Hauck, Mara; Giljum, Stefan; Wernet, Gregor and Huijbregts, Mark A. J. (2017). *Resource Footprints are Good Proxies of Environmental Damage*. *Environmental science & technology*, 51 (11), 6360–6366. DOI: 10.1021/acs.est.7b00698.
- Steinmann, Zoran J. N.; Schipper, Aafke M.; Hauck, Mara and Huijbregts, Mark A. J. (2016). *How Many Environmental Impact Indicators Are Needed in the Evaluation of Product Life Cycles?* *Environmental science & technology*, 50 (7), 3913–3919. DOI: 10.1021/acs.est.5b05179.
- Taniguchi, Masahiko and Lindsey, Jonathan S. (2021). *Absorption and Fluorescence Spectral Database of Chlorophylls and Analogues*. *Photochemistry and photobiology*, 97 (1), 136–165. DOI: 10.1111/php.13319.
- Thonemann, Nils; Schulte, Anna and Maga, Daniel (2020). *How to Conduct Prospective Life Cycle Assessment for Emerging Technologies? A Systematic Review and Methodological Guidance*. *Sustainability*, 12 (3), 1192. DOI: 10.3390/su12031192.
- Tröndle, Tim; Pfenninger, Stefan and Lilliestam, Johan (2019). *Home-made or imported: On the possibility for renewable electricity autarky on all scales in Europe*. *Energy Strategy Reviews*, 26, 100388. DOI: 10.1016/j.esr.2019.100388.
- Tsai, Yi-Chin Candace; Liew, Lynette; Guo, Zhijun; Di Liu and Mueller-Cajar, Oliver (2022). *The CbbQO-type rubisco activases encoded in carboxysome gene clusters can activate carboxysomal form IA rubiscos*. *The Journal of biological chemistry*, 298 (1), 101476. DOI: 10.1016/j.jbc.2021.101476.
- UBA (2018). *Energieerzeugung aus Abfällen - Stand und Potenziale in Deutschland bis 2030*. Flamme, Sabine; Hanewinkel, Jörg; Quicker, Peter und Weber, Kathrin, Dessau-Roßlau.
- UBA (2019). *Den Weg zu einem treibhausgasneutralen Deutschland ressourcenschonend gestalten*. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.
- ÜBN (2019). *Grid Development Plan Electricity - Second Draft of the transportation grid operators (Orig. Title: Netzentwicklungsplan Strom 2030 - Zweiter Entwurf der Übertragungsnetzbetreiber)*. 50Hertz Transmission GmbH; Amprion GmbH; TenneT TSO GmbH; TransnetBW GmbH, Bayreuth, Berlin, Dortmund, Stuttgart.
- UNEP (2016). *Global Guidance for Life Cycle Impact Assessment Indicators*. United Nations Environment Programm, Paris.
- UNEP (2019). *Global Guidance for Life Cycle Impact Assessment Indicators*. United Nations Environment Programm, Paris.
- UNEP-CCC (2020). *Emissions Gap Report 2020*. United Nations Environmental Programm Copenhagen Climate Centre. Available online: <https://www.unep.org/emissions-gap-report-2020>, Access Date: 9/26/2022.
- UNIDO (2019). *Competitive Industrial Performance Report 2018 - Biennial CIP report*. Correa, Nelson; Nice, Thomas und Upadhyaya, Shyam. United Nations Industrial Development Organization, Vienna.
- Urlacher, Vlada B. and Girhard, Marco (2019). *Cytochrome P450 Monooxygenases in Biotechnology and Synthetic Biology*. *Trends in biotechnology*, 37 (8), 882–897. DOI: 10.1016/j.tibtech.2019.01.001.
- Varman, Arul M.; Xiao, Yi; Pakrasi, Himadri B. and Tang, Yinjie J. (2013). *Metabolic Engineering of Synechocystis sp. Strain PCC 6803 for Isobutanol Production*. *Applied and Environmental Microbiology*, 79 (3), 908–914. DOI: 10.1128/AEM.02827-12.
- VCI (2022). *Chemiewirtschaft In Zahlen*. DOI: 10.1002/nadc.19600081904.
- VDMA (2021). *International Technology Roadmap for Photovoltaics - 2020 Results*. German Engineering Federation (VDMA), Frankfurt am Main.
- Villano, Marianna; Aulenta, Federico; Ciucci, Costanza; Ferri, Tommaso; Giuliano, Antonio and Majone, Mauro (2010). *Bioelectrochemical reduction of CO₂ to CH₄ via direct and indirect extracellular electron transfer by a hydrogenophilic methanogenic culture*. *Bioresource Technology*, 101 (9), 3085–3090. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.12.077.
- Wang, Yu; Bräutigam, Andrea; Weber, Andreas P. M. and Zhu, Xin-Guang (2014). *Three distinct biochemical subtypes of C₄ photosynthesis? A modelling analysis*. *Journal of experimental botany*, 65 (13), 3567–3578. DOI: 10.1093/jxb/eru058.

- Weber, Andreas P. M. and Bar-Even, Arren (2019). *Update: Improving the Efficiency of Photosynthetic Carbon Reactions*. *Plant physiology*, 179 (3), 803–812. DOI: 10.1104/pp.18.01521.
- Weitze, Marc-Denis (2018). *Künstliche Photosynthese - Forschungsstand, wissenschaftlich-technische Herausforderungen und Perspektiven*. Deutsche Akademie der Technikwissenschaften; Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina; Union der Deutschen Akademien der Wissenschaften. 1. Auflage. Deutsche Akademie der Technikwissenschaften; Nationale Akademie der Wissenschaften Leopoldina; Union der Deutschen Akademien der Wissenschaften e.V, München, Halle (Saale), Mainz.
- Weitze, Marc-Denis; Tran, David; Dau, Holger and Kurz, Philipp (2021). *Künstliche Photosynthese*. *Chemie in unserer Zeit*, 55 (1), 48–58. DOI: 10.1002/ciuz.202000008.
- Whitney, S. M. and Andrews, T. J. (2001). *Plastome-encoded bacterial ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase (RubisCO) supports photosynthesis and growth in tobacco*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98 (25), 14738–14743. DOI: 10.1073/pnas.261417298.
- Wijffels, Rene H.; Barbosa, Maria J. and Eppink, Michel H. M. (2010). *Microalgae for the production of bulk chemicals and biofuels*. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4 (3), 287–295. DOI: 10.1002/bbb.215.
- Wijffels, René H. and Barbosa, Maria J. (2010). *An outlook on microalgal biofuels*. *Science*, 329 (5993), 796–799. DOI: 10.1126/science.1189003.
- Wlodarczyk, Artur; Gnanasekaran, Thiyagarajan; Nielsen, Agnieszka Zygadlo; Zulu, Nodumo Nokolunga; Mellor, Silas Busck; Luckner, Manja; Thøfner, Jens Frederik Bang; Olsen, Carl Erik; Mottawie, Mohammed Saddik; Burow, Meike; Pribil, Mathias; Feussner, Ivo; Møller, Birger Lindberg and Jensen, Poul Erik (2016). *Metabolic engineering of light-driven cytochrome P450 dependent pathways into Synechocystis sp. PCC 6803*. *Metabolic Engineering*, 33, 1–11. DOI: 10.1016/j.ymben.2015.10.009.
- Worldsteel (2020). *Top steel-producing companies*. Worldsteel Association. Available online: <https://www.worldsteel.org/steel-by-topic/statistics/top-producers.html>, Access Date: 2/3/2021.
- Wurtzel, Eleanore T.; Vickers, Claudia E.; Hanson, Andrew D.; Millar, A. Harvey; Cooper, Mark; Voss-Fels, Kai P.; Nikel, Pablo I. and Erb, Tobias J. (2019). *Revolutionizing agriculture with synthetic biology*. *Nature plants*, 5 (12), 1207–1210. DOI: 10.1038/s41477-019-0539-0.
- Xie, Shunji; Zhang, Qinghong; Liu, Guodong and Wang, Ye (2016). *Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures*. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 52 (1), 35–59. DOI: 10.1039/C5CC07613G.
- Xin, Chang-Peng; Tholen, Danny; Devloo, Vincent and Zhu, Xin-Guang (2015). *The benefits of photorespiratory bypasses: how can they work?* *Plant physiology*, 167 (2), 574–585. DOI: 10.1104/pp.114.248013.
- Yadav, Indrajeet; Rautela, Akhil and Kumar, Sanjay (2021). *Approaches in the photosynthetic production of sustainable fuels by cyanobacteria using tools of synthetic biology*. *World journal of microbiology & biotechnology*, 37 (12), 201. DOI: 10.1007/s11274-021-03157-5.
- Yamori, Wataru; Masumoto, Chisato; Fukayama, Hiroshi and Makino, Amame (2012). *Rubisco activase is a key regulator of non-steady-state photosynthesis at any leaf temperature and, to a lesser extent, of steady-state photosynthesis at high temperature*. *The Plant journal : for cell and molecular biology*, 71 (6), 871–880. DOI: 10.1111/j.1365-313X.2012.05041.x.
- Yang, Xiaohan; Cushman, John C.; Borland, Anne M.; Edwards, Erika J.; Wullschlegel, Stan D.; Tuskan, Gerald A.; Owen, Nick A.; Griffiths, Howard; Smith, J. Andrew C.; Paoli, Henrique C. de; Weston, David J.; Cottingham, Robert; Hartwell, James; Davis, Sarah C.; Silvera, Katia; Ming, Ray; Schlauch, Karen; Abraham, Paul; Stewart, J. Ryan; Guo, Hao-Bo; Albion, Rebecca; Ha, Jungmin; Lim, Sung Don; Wone, Bernard W. M.; Yim, Won Cheol; Garcia, Travis; Mayer, Jesse A.; Peterleit, Juli; Nair, Sujithkumar S.; Casey, Erin; Hettich, Robert L.; Ceusters, Johan; Ranjan, Priya; Palla, Kaitlin J.; Yin, Hengfu; Reyes-García, Casandra; Andrade, José Luis; Freschi, Luciano; Beltrán, Juan D.; Dever, Louisa V.; Boxall, Susanna F.; Waller, Jade; Davies, Jack; Bupphada, Phaitun; Kadu, Nirja; Winter, Klaus; Sage, Rowan F.; Aguilar, Cristobal N.; Schmutz, Jeremy; Jenkins, Jerry and Holtum, Joseph A. M. (2015). *A roadmap for research on crassulacean acid metabolism (CAM) to enhance sustainable food and bioenergy production in a hotter, drier world*. *The New phytologist*, 207 (3), 491–504. DOI: 10.1111/nph.13393.
- Yunus, Ian Sofian; Wichmann, Julian; Wördenweber, Robin; Lauersen, Kyle J.; Kruse, Olaf and Jones, Patrik R. (2018). *Synthetic metabolic pathways for photobiological conversion of CO₂ into hydrocarbon fuel*. *Metabolic Engineering*, 49, 201–211. DOI: 10.1016/j.ymben.2018.08.008.
- Zarzycki, Jan; Brecht, Volker; Müller, Michael and Fuchs, Georg (2009). *Identifying the missing steps of the autotrophic 3-hydroxypropionate CO₂ fixation cycle in Chloroflexus aurantiacus*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106 (50), 21317–21322. DOI: 10.1073/pnas.0908356106.
- Zhang, Tian and Tremblay, Pier-Luc (2017). *Hybrid photosynthesis-powering biocatalysts with solar energy captured by inorganic devices*. *Biotechnology for biofuels*, 10, 249. DOI: 10.1186/s13068-017-0945-5.
- Zhu, X.-G.; Portis, A. R. and Long, S. P. (2004). *Would transformation of C₃ crop plants with foreign Rubisco increase productivity? A*

computational analysis extrapolating from kinetic properties to canopy photosynthesis. *Plant, Cell and Environment*, 27 (2), 155–165. DOI: 10.1046/j.1365-3040.2004.01142.x.

Zhu, Xin-Guang; Long, Stephen P. and Ort, Donald R. (2008). *What is the maximum efficiency with which photosynthesis can convert solar energy into biomass?* *Current Opinion in Biotechnology*, 19 (2), 153–159. DOI: 10.1016/j.copbio.2008.02.004.

Tabellenverzeichnis

1	Beschreibung von Indikatoren zur Bewertung der Technologien in Anlehnung an (European Commission 2017).	24
2	Stand der Technik verschiedener Verfahren der Künstlichen Photosynthese.	45
3	Darstellung und Beschreibung von LCA-Typen.	52
4	Beschreibung der für die Ökobilanzierung verwendeten Fußabdrücke und Indikatoren (FE = Funktionelle Einheit).	53
5	Beschreibung der analysierten Technologien (PEM = Proton Exchange Membrane).	55
6	Parameterentwicklung für das Hintergrundsystem und die Mid-TRL Benchmarkprozesse; *im Vergleich zu dem Wert von 1990.	61
7	Parameterentwicklung für die Systeme der Künstlichen Photosynthese (STH/STC = Solar to Hydrogen/Chemical).	62
8	Parameter für die Wasserstofferzeugung über Dampfreformierung.	74
9	Parameter für die Wasserstofferzeugung über die PEM-Elektrolyse.	75
10	Parameter für die Wasserstofferzeugung über die Künstliche Photosynthese.	75
11	Übersicht zu Folgeprodukten.	78
12	Marktgröße sowie stöchiometrischer CO ₂ - und H ₂ -Bedarf.	79
13	Aktuelle sowie zukünftig prognostizierte Preise (min = 0,4 % p. a.; max = 4 % p. a.). Durchschnittliche Preise wurden im Rahmen einer eigenen Marktrecherche ermittelt.	79
14	Übersicht der für die Standortanalyse verwendeten Parameter und Datenquellen.	84
15	Einteilung der länderspezifischen GHI-Mittelwerte in Quartile.	86
16	Eingruppierung der länderspezifischen Mittelwerte für den AWARE-Faktor nach Wahrscheinlichkeit für auftretenden Wasserstress.	86
17	Identifizierte CO ₂ -Punktquellen.	87
18	Einteilung der Anzahl an globalen unvermeidbaren CO ₂ -Punktquellen in Quartile.	87
19	Einteilung des Competitive Industrial Index (CIP) in Quartile.	88

20	Merkmale der Beispielstandorte (T = Top Gruppe, OM = Oberes Mittelfeld, UM = Unteres Mittelfeld, N = Niedrigste Gruppe). In diesem Quartil existiert kein Land, welches sich für alle Ressourcen im am häufigsten vorkommenden Quartil befindet. Deshalb wurde für die freie Fläche das zweithäufigste Quartil berücksichtigt.	90
21	Strahlungsenergie und Volllaststunden pro Jahr für die unterschiedlichen Beispielstandorte; Datenquelle: (Solargis 2020).	91
22	Parametervariation für die Berechnung des Produktionspotenzials.	91
23	Kostendaten für die untersuchten Chemikalien, jeweils in technischer Reinheit.	91
A-1	Detaillierte Daten zur Modellierung der untersuchten Prozesse der Künstlichen Photosynthese.(StC = Solar-to-Chemical Effizienz, SEG = Solvent Exfoliated Graphene).	102
A-2	Prozessdaten für die CO ₂ -Abscheidung, Elektrolyse und Wasserbereitstellung. (PEM = Proton Exchange Membrane).	102
A-3	Zusammensetzung des modellierten Strommix für unterschiedliche Jahre.	103

Abbildungsverzeichnis

1	Keeling-Kurve (NOAA) (Global Monitoring Laboratory - Carbon Cycle Greenhouse Gases 2022).	10
2	Die Lichtreaktion der Photosynthese: Energiereiche Elektronen (grüne Pfeile) durchlaufen in den Chloroplasten zwei Photosysteme. Dieser Transport mündet mit der Erzeugung einer Reduktionskraft (NADPH). Protonen aus der Wasserspaltung an Photosystem II werden über die (Thylakoid-)Membran gepumpt. Der aufgebaute Protonengradient treibt die Bildung von ATP an (Berg <i>et al.</i> 2018).	17
3	Produktion und Verwendung von Wasserstoff in Millionen Tonnen weltweit im Jahr 2019 (Statista 2022).	19
4	Kohlenstoffhaltige Produkte aus Sonne, Luft und Wasser.	19
5	Anzahl der Dokumente im zeitlichen Verlauf bis zum Zeitpunkt der Auswertung (01/2022).	20
6	Anzahl und Aufteilung der verschiedenen Dokumente.	21
7	Anzahl der Patente im zeitlichen Verlauf bis zum Zeitpunkt der Auswertung (01/2022).	21
8	Verteilung der Patente bis zum Zeitpunkt der Auswertung (01/2022).	22
9	Vergleich zwischen natürlicher und Künstlicher Photosynthese.	26
10	Einteilung verschiedener Routen der Künstlichen Photosynthese.	27
11	Lage der Valenz- und Leitungsbänder (bzw. Oxidations-, Reduktions- und Reaktionspotenziale) einiger typischer HalbleiterPhotokatalysatoren; adaptiert von (Xie <i>et al.</i> 2016).	28
12	Schematische Darstellung drei verschiedener Photoelektrochemischer Wasserspaltungsmöglichkeiten (a) Voll integriert/drahtlose PEC (b) teilweise integriert/verdrahtete PEC (c) nicht integriert/modulare PEC (Liu <i>et al.</i> 2019). Nachgedruckt mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.	30
13	Photosynthese: Der Weg von CO ₂ und Lichtenergie zu Kohlehydraten.	33
14	Emissionsspektrum der Sonne (gelb) und Absorptionsbanden der Pigmente; unterteilt in Chlorophylle (a und b, grün), β-Carotine (rot), und Phycobiline (purpur) (Standard AMO und AM1.5 Spektren; (Clementson und Wojtasiewicz 2019; Croce und van Amerongen 2014; NREL 2015; Taniguchi und Lindsey 2021).	34
15	Alternative Bypass-Ansätze zur Photorespiration (aus(Johnson 2022)): (A) Native Photorespiration zum Recycling von 2PGP (B) Glycolat-Metabolismus in Chloroplasten (Cavanagh <i>et al.</i> 2022; South <i>et al.</i> 2019); (C) Der β-Hydroxyaspartat-Zyklus erzeugt Oxalacetat aus Glykolat und konserviert dabei mehr Kohlenstoff und Stickstoff als (A) (Roell <i>et al.</i> 2021); (D) Der E. coli-Glykolat-Katabolismus-Weg erzeugt 3-Phosphoglycerat für den Stoffwechsel	37

des CBB-Zyklus, ohne dass katalytische Schritte in zusätzlichen Kompartimenten des Chloroplasten erforderlich sind (Nayak *et al.* 2022). (E) Der vollsynthetische Tartronyl-CoA-Weg bietet einen direkteren Weg zur Glykolat-Assimilation als die native Photorespiration (Scheffen *et al.* 2021). Abkürzungen: 2PG, 2-Phosphoglykolat; 3PGA, 3-Phosphoglycerat; Asp, Aspartat; CBB, Calvin-Benson-Bassham; OAA, Oxalacetat; RuBP, Ribulose-1,5-Bisphosphat.

16	Der Titer von chemischen Produkten aus Cyanobakterien deckt bereits zahlreiche Stoffe ab. Jedoch liegt der Titer meist viel niedriger als die Produktionsmengen von etablierten Fermentationsprozessen (Oliver und Atsumi 2014).	41
17	SWOT-Analyse technologischer Routen.	46
18	SWOT-Analyse biologischer Routen.	46
19	SWOT-Analyse hybrider Routen.	47
20	DPSIR-Modell (ohne die Darstellung des State) nach Bringezu (2015) am Beispiel der fossilbasierten Chemikalienproduktion.	50
21	Schematische Darstellung der Rohstoffbasis für die Produktion von Kohlenwasserstoffen via der Nutzung von fossilen Rohstoffen oder Künstliche Photosynthese.	51
22	Schematische Darstellung der Kohlenstoffflüsse für unterschiedliche CO ₂ -Quellen zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen.	51
23	Einordnung der Vergleichstechnologien nach TRL und Produktionsvolumen (TRL = Technology Readiness Level). Die Jahreswerte dienen als Stützwerte für die Modellierung und sollen keine Prognose für die Technologieentwicklung darstellen.	54
24	Systemgrenze der konventionellen, fossilbasierten H ₂ -Produktion.	56
25	Systemgrenzen der strombasierten H ₂ -Produktion mit Hilfe eines PEM (Proton Exchange Membrane) Elektrolyseurs.	57
26	Systemgrenzen einer H ₂ -Produktion über Künstliche Photosynthese mit Hilfe einer photoelektrochemischen Zelle.	57
27	Systemgrenzen der CO ₂ -basierten Methanproduktion.	58
28	Systemgrenzen der Methanproduktion via einer teilintegrierten, technischen Künstliche Photosynthese durch Kopplung einer PV-Anlage mit einer elektrochemischen Zelle.	58
29	Systemgrenzen der Methanproduktion via einer integrierten, technischen Künstliche Photosynthese durch eine photo-elektrochemische Zelle.	59
30	Systemgrenzen der Methanproduktion via einer teilintegrierten, hybriden Künstliche Photosynthese durch Kopplung einer PV-Anlage mit einer bioelektrochemischen Zelle.	59

31	Systemgrenzen der Methanproduktion via einer integrierten, hybriden Künstliche Photosynthese durch eine photobioelektrochemische Zelle.	60
32	Klimawirkung verschiedener Technologien zur Wasserstoffproduktion; (GWI = Global Warming Impact, TRL = Technology Readiness Level).	63
33	Rohstoffaufwand verschiedener Technologien zur Wasserstoffproduktion (RMI = Raw Material Input, TRL = Technology Readiness Level).	63
34	Wasserkonsum in Form von Evaporationsverlusten und Landnutzung entlang der gesamten Wertschöpfungskette durch verschiedene Technologien zur H ₂ -Produktion (TRL = Technology Readiness Level).	64
35	Darstellung der Anteile einzelner Komponenten am gesamten Material- (RMI = Raw Material Input) und Klimafußabdruck (GWI = Global Warming Impact) für die Produktion von H ₂ mittels Künstlicher Photosynthese. (TRL = Technology Readiness Level).	65
36	Klimawirkung verschiedener Technologien zur Methanproduktion. Oben: Darstellung der Ergebnisse für 2020 und 2030 mit logarithmischer Skalierung; Unten: Darstellung der Ergebnisse Abbildung 36: Klimawirkung verschiedener Technologien zur Methanproduktion. Oben: Darstellung der Ergebnisse für 2020 und 2030 mit logarithmischer Skalierung; Unten: Darstellung der Ergebnisse für 2050 mit linearer Skalierung, da hier negative Werte für den GWI erreicht werden können. (GWI = Global Warming Impact; CCU = Carbon Capture and Utilization; TRL = Technology Readiness Level).	66
37	Rohstoffaufwand verschiedener Technologien zur Methanproduktion (RMI = Raw Material Input; TRL = Technology Readiness Level).	67
38	Wasserverbrauch durch Evaporationsverlusten (oben) und Landnutzung durch Flächenbelegung (unten) entlang der gesamten Wertschöpfungskette von verschiedenen Technologien zur CH ₄ -Produktion (TRL = Technology Readiness Level).	67
39	Darstellung der Anteile einzelner Komponenten am gesamten Material- und Klimafußabdruck für die Produktion von CH ₄ durch teilintegrierte Systeme im Status quo und in den Szenarien. Der negative Teil der GWI-Balken stellt die Menge des im Produkt gebundenen CO ₂ dar, relativ zu den Gesamten CO ₂ -Emissionen des jeweiligen Prozesses. OBEN: technische Variante, UNTEN: hybride Variante. (GWI = Global Warming Impact, RMI = Raw Material Input; PV = Photovoltaic; TRL = Technology Readiness Level).	68
40	Darstellung der Anteile einzelner Komponenten am gesamten Material- und Klimafußabdruck für die Produktion von CH ₄ durch integrierte Systeme im Status quo und in den Szenarien. Der negative Teil der GWI-Balken stellt die Menge des im Produkt gebundenen CO ₂ dar, relativ zu den Gesamten CO ₂ -Emissionen des jeweiligen Prozesses. OBEN: technische Variante, UNTEN: hybride Variante. (GWI = Global Warming Impact, RMI = Raw Material Input; PV = Photovoltaic; TRL = Technology Readiness Level).	69
41	Schematische Darstellung der lebenszyklusweiten Energieflüsse von Anlagen der Künstlichen Photosynthese.	70
42	Zusammensetzung des Energiebedarfs zur elektrochemischen Produktion verschiedener Chemikalien. Startkonzentration: 10 %, Zielkonzentration: 85 - 99 %. Datenquelle: (Kibria Nabil <i>et al.</i> 2021) 29 Systemgrenzen der Methanproduktion via einer integrierten, technischen Künstliche Photosynthese durch eine photoelektrochemische Zelle.einer elektrochemischen Zelle.	71
43	Kosten der Wasserstofferzeugung im Status quo.	76

44	Kosten der Wasserstofferzeugung im Zukunftsszenario „2050“.	76
45	Variation der Gesamtelektrodenkosten.	77
46	Variation der Effizienz.	77
47	Variation der Lebenszeit.	77
48	Vergleich der vier ausgewählten Folgeprodukte und der jeweiligen Wasserstoffbedarfe.	78
49	Produktkosten über Künstliche Photosynthese der Folgeprodukte Methan (grün), Methanol (dunkelgrün), Formaldehyd (hellgrün) und Ameisensäure (petrol) im Zukunftsszenario „2050“. Die prognostizierten Referenzkosten sind jeweils durch den schwarzen Rahmen dargestellt.	81
50	Übersicht über Mittelwerte und Bandbreiten der jährlich theoretisch verfügbaren Solarstrahlung in kWh/m ² auf Länderbasis; (Datenquelle: (Solargis 2020)).	85
51	Typisierung der untersuchten Länder in Bezug auf die Verfügbarkeit von Ressourcen, welche für die Künstliche Photosynthese benötigt werden. Ausgangspunkt bildet die Einteilung in Quartile bzgl. der verfügbaren Solarstrahlung. Die Balken innerhalb der vier Kästen zeigen an, wie die Länder eines Quartils für die Solarstrahlung in Bezug auf die Verfügbarkeit der weiteren Ressourcen jeweils eingeordnet werden können. (- = sehr schlecht, bzw. niedrigste Gruppe; - = schlecht, bzw. unteres Mittelfeld; + = gut, bzw. oberes Mittelfeld; ++ = sehr gut, bzw. Top Gruppe).	89
52	Produktionsmenge und -wert für die Produktion von Methan für unterschiedliche Flächentypen. Beispielstandort: Kenia, Solar-to-Chemical-Effizienz = 1 %; Dachfläche = 50 m ² , kleine Freifläche = 1 ha, große Freifläche = 1 km ² .	91
53	Produktionsmenge und -wert für die Produktion von Methan in Abhängigkeit der Solar-to-Chemical Effizienz. Beispiel-standort: Kenia, Anwendungsfall: Große Freifläche (1 km ²).	92
54	Produktionsmenge und -wert für die Produktion von verschiedenen Chemikalien pro Jahr. Beispielstandort: Kenia, Anwendungsfall: Große Freifläche (1 km ²); Solar-to-Chemical Effizienz: 1 %.	92
55	Produktionsmenge und -wert pro Jahr für die Produktion verschiedener Chemikalien an den unterschiedlichen Beispielstandorten. Anwendungsfall: Große Freifläche (1 km ²); Solar-to-Chemical Effizienz: 1 %.	93
56	Standortbedingte Werte des Break-even CapEx (BeC) für die untersuchten Chemikalien für eine Solar-to-Chemical Effizienz (STC) von 1 %.	94
57	Standortbedingte Werte des Break-even CapEx (BeC) für die untersuchten Chemikalien für eine Solar-to-Chemical Effizienz (STC) von 10 % (rechts).	95

Verzeichnis der Abkürzungen

2GP	2-Phosphoglykolat	NHE	Normal Hydrogen Electrode (Standard-Wasserstoffelektrode)
ADP	Adenosindiphosphat	NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
ATP	Adenosintriphosphat	OER	Oxygen Evolution Reaction (Sauerstoffentwicklungsreaktion)
BeC	Break-even CapEx	PEM	Proton-Exchange-Membrane
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung	PEP	Phosphoenolpyruvat
BHAC	β-Hydroxyaspartat-Zyklus 2GP	PEPCK	PEP-Carboxykinase
CAM	Crassulaceen-Säure-Stoffwechsel	PEV	Primärenergieverbrauch
CB	Conduction band (Leistungsband)	PHB	Polyhydroxybuttersäure
CBB	Calvin-Benson-Bassham-Zyklus	ppm	parts per million
CCM	Carbon Capture Mechanism	PS	Photosynthese
CCU	Carbon Dioxide Capture and Utilisation	PSI	Photosystem I
CDR	Carbon Dioxide Removal	PSII	Photosystem II
CET	Circular Electron Transfer	PV	Photovoltaik
CETCH	Crotonyl-CoA/Ethylmalonyl-CoA/Hydroxybutyryl-CoA	Rca	RuBisCO-Aktivase
CIP	Competitive Industrial Performance	RSWO	Reverse Sea Water Osmosis
DAC	Direct Air Capture	RuBisCO	Ribulose-1,5-bis-phosphat-carboxylase/-oxygenase)
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell	TaCo	Tartronyl-CoA
EE	Erneuerbare Energien	TRL	Technology Readiness Level
ECGC	Glykolat-Katabolismus	STC	Solar-to-Chemical
F&E	Forschung und Entwicklung	STP	Solar-to-Product
GCC	Glycolyl-CoA-Carboxylase	UN	United Nations
GHI	Global Horizontal Irradiance	UNCCC	United Nations Convention on Climate Change
GR	Geobacter-Rhodopsin	UNIDO	United Nations Industrial Development Organisation
HL	Halbleiter	UV	Ultraviolett
IR	Infrarot	VB	Valence Band (Valenzband)
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change	WCP	World Climate Programme
ITO	Indium Tin Oxide (Indiumzinnoxid)	WMO	World Meteorology Organisation
ME	Metabolic Engineering		
MES	Microbial Electrosynthesis		
NADP	Nicotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid-Phosphat		
NADPH	Reduziertes Nicotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid- Phosphat		
NAD-ME	NAD-Äpfelsäure-Enzym		
NADP-ME	NADP-Äpfelsäure-Enzym		

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

CO₂WIN
CONNECT
Nachhaltig Kohlenstoff nutzen

U N I K A S S E L | C E N T E R F O R
V E R S I T Ä T | E N V I R O N M E N T A L
S Y S T E M S
R E S E A R C H

