

PEM-Brennstoffzellen – Neue Katalysatoren und bionische Aspekte

Prof. Dr.
Helmut Tributsch
HMI
tributsch@hmi.de

Überblick

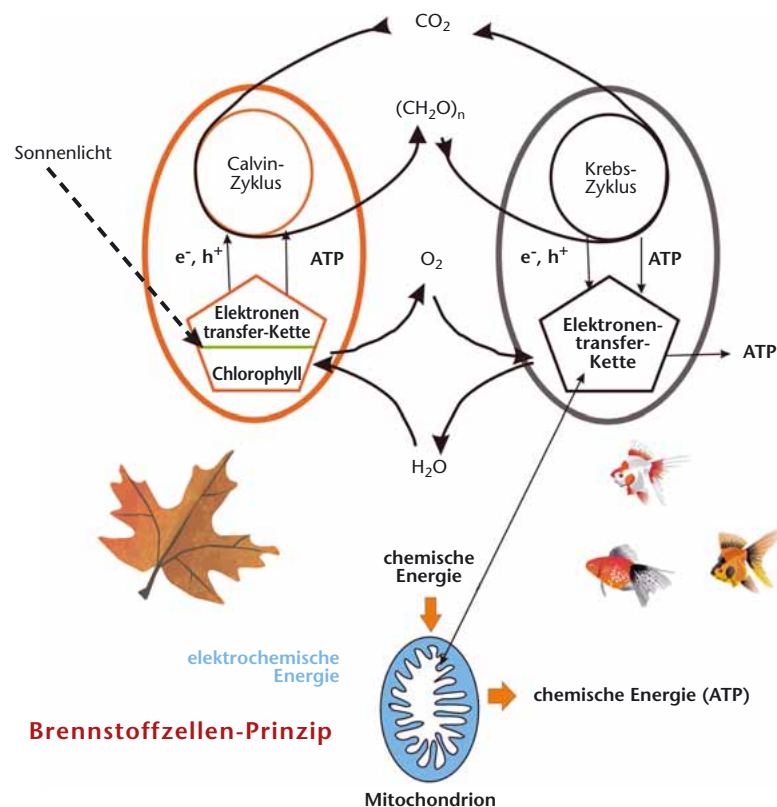
Die bionische Forschungsstrategie versucht, sich an Naturvorbildern zur Bewältigung energietechnologischer Probleme zu orientieren. Für drei technologische Komponenten von PEM-Brennstoffzellen, die hohe Kostenfaktoren darstellen, für Katalysatoren, Protonen-leitende Membranen und für ein Wasserstoff-bereitstellendes System, werden alternative bionische Lösungsvorschläge vorgestellt. Die regenerative Energie-Strategie der Natur ist in vieler Hinsicht ein Vorbild nach dem sich die Industriegesellschaft orientieren sollte. Dabei wird Wasser mit Licht gespalten, der Wasserstoff jedoch letztlich an Kohlenstoffverbindungen angelagert, so dass eine Vielfalt nützlicher Energieträger und che-

mischer Verbindungen hergestellt werden können. Mit elektrochemischer Energie als Zwischenform werden damit alle nötigen Lebensaktivitäten versorgt.

Die regenerative Energie- strategie der Natur: Vorbild für bionische Forschung

Die regenerative Energiestrategie der Natur (Abb. 1) ist ein naheliegendes Vorbild für eine nachhaltige Energieversorgung einer zukünftigen Industriegesellschaft. Markante Eckpfeiler sind die lichtinduzierte Wasserspaltung, das Ankoppeln von Wasserstoff an Kohlenstoff-

Abbildung 1
Veranschaulichung
der biologischen Ener-
giestrategie: Wichtige
Elemente sind die
lichtinduzierte Wasser-
spaltung, die Anbin-
dung von Wasserstoff
an Kohlenstoffverbin-
dungen und die rever-
sible Energieumwand-
lung mit elektroche-
mischer Energie als
Zwischenform (Brenn-
stoffzellen-Prinzip).



verbindungen als Energieträger und die reversible Umwandlung dieser chemischen Energie in alle mögliche andere Energieformen, welche die Lebensaktivitäten bestimmen. Bemerkenswert ist, dass die Natur sowohl bei den Primärprozessen als auch bei den Sekundärprozessen der Energieumwandlung immer elektrochemische Energie als Zwischenform nutzt. Hervorzuheben ist auch die Tatsache, dass viele komplexe Energieumwandlungsreaktionen bei Umgebungstemperatur oder niedriger Körpertemperatur wirksam katalysiert werden können.

Die Energie-Bionik hat es sich zum Ziel gesetzt, von den energietechnologischen Vorbildern der Natur zu lernen. Dazu müssen zunächst einmal die ablaufenden Mechanismen verstanden werden, damit sie mit technisch machbaren und stabilen Materialien reproduziert und für industrielle Anwendungen eingesetzt werden können. Die Natur hat auch das Brennstoffzellenprinzip, die Umwandlung chemischer Energie in elektrische Energie, realisiert. Es funktioniert zum Beispiel in den Kraftwerken der Zellen, den Mitochondrien. Aus demselben energetischen Grund, weswegen Brennstoffzellen Sauerstoff verbrauchen, setzen Lebewesen beim Atmen Sauerstoff um.

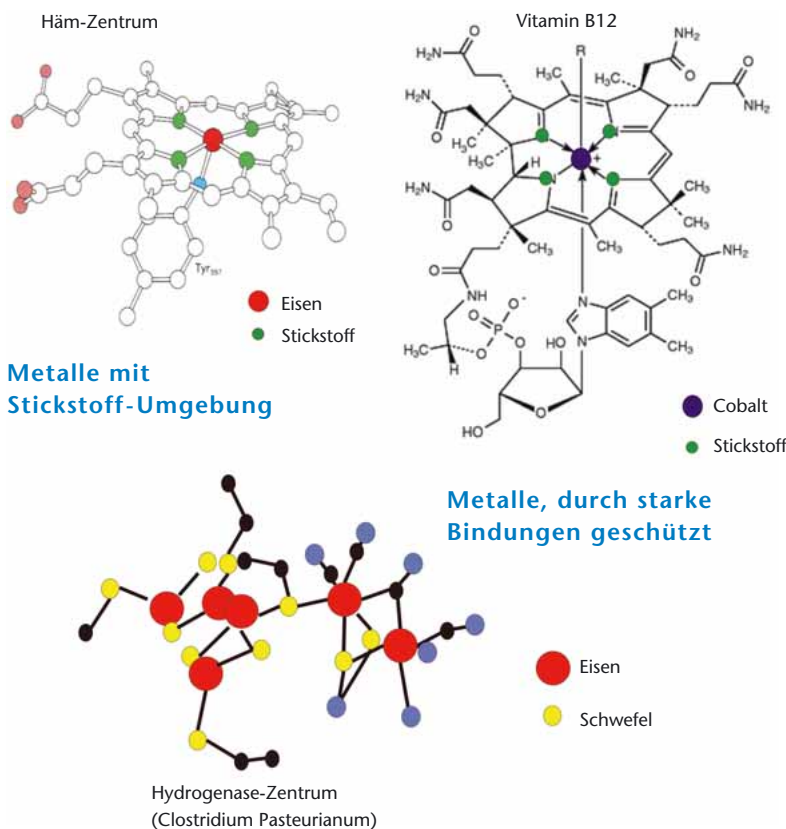
Drei besonders kostenintensive Problemkreise der PEM-Brennstoffzellenforschung wurden ausgewählt, um bionische Lösungsstrategien zu erarbeiten:

1. Ersatz von Platin-Katalysatoren
2. Erschließung alternativer Protonenleiter-Membranen
3. Bereitstellung von regenerativem Wasserstoff.

Es sollen Alternativen aufgezeigt werden, um heute sehr kostenintensive technologische Materialien und Verfahren durch Lösungen zu ersetzen, welche die Evolution entwickelt hat.

1. Katalysatoren ohne Edelmetalle

Katalysatoren für Energieumwandlungsprozesse, bei denen mehrere Elektronen übertragen werden müssen, stellen ganz besondere Anfor-

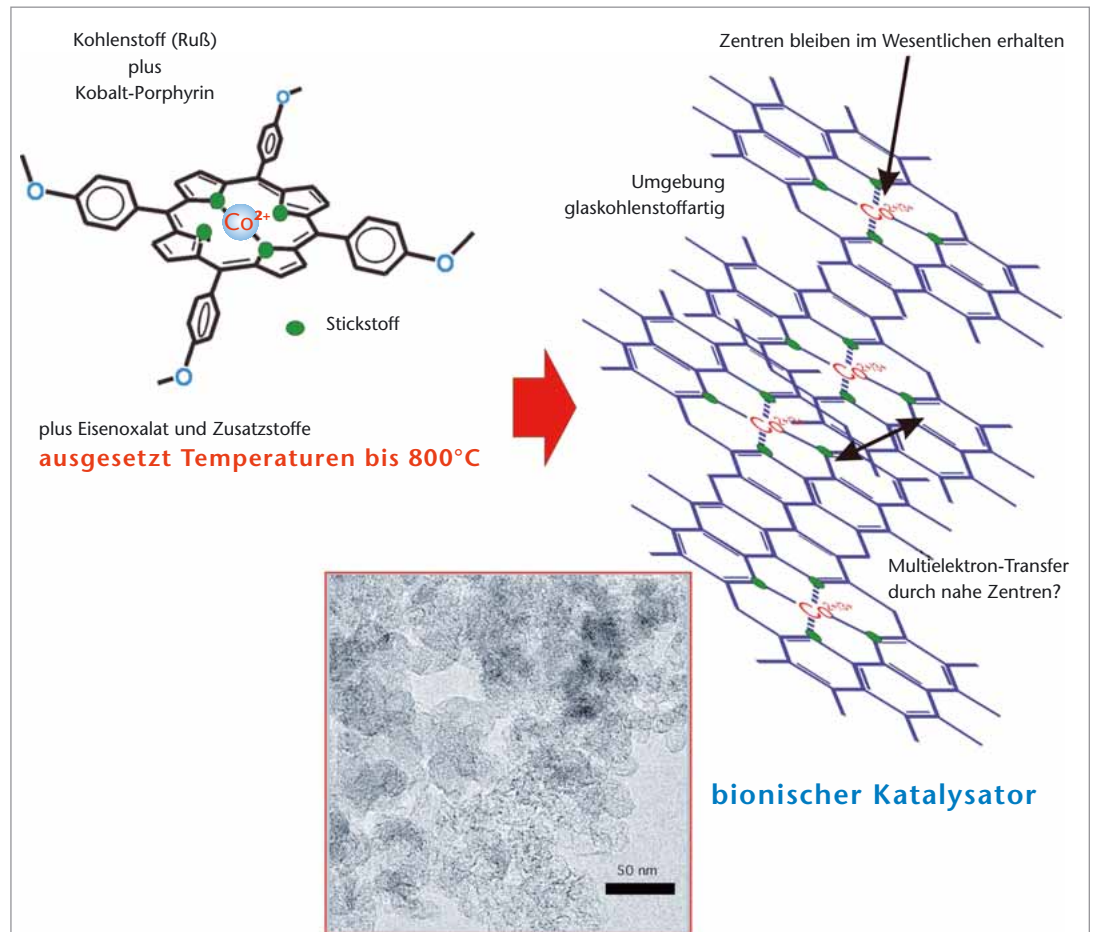


derungen, weil keine ungünstigen Zwischenschritte auftreten dürfen. Edelmetalle bilden dafür geeignete Komplexe und werden daher in der Technologie intensiv eingesetzt. Außerdem umgeht man katalytische Probleme oft durch Prozesse bei höheren Temperaturen.

Im Gegensatz dazu hat die Natur alle ihre Katalyseprobleme unter Verwendung von häufigen Übergangsmetallen gelöst und arbeitet bei niedrigen Temperaturen. Ein Beispiel ist die Cytochrom-Oxidase, die beim Atmungsprozess Sauerstoff in Wasser umwandelt, wie es auch in den Brennstoffzellen geschieht. Die Natur kommt hier mit Eisen- und Kupferzentren aus, die in angepasster molekularer Umgebung wirksam werden. Es fällt auf, dass die Metallzentren bei der biologischen Katalyse häufig von Stickstoffgruppen umgeben sind, wie es beim Porphyrin oder in der Häm-Gruppe (Hämoglobin, Myoglobin, verschiedene Cytochrome) der Fall ist. Beim elektronenübertragenden B12 Vitamin ist Kobalt in einer ähnlichen Stickstoffumgebung wirksam (Abb. 2). Da einfache Zentren von sich aus nicht mehrere Elektronen speichern können, sind in der Regel zwei oder mehrere von ihnen miteinander gekoppelt, so dass Elektronen schnell und

Abbildung 2
Bionische Vorbilder für Katalysezentren bei Mechanismen der Energieumwandlung. Auffallend ist, dass häufige Übergangsmetalle von Stickstoff umgeben sind oder durch stabil gebundene chemische Gruppen in der Umgebung gegen Oxidation geschützt sind.

Abbildung 3
 Karbonisierung von organischer Molekülstruktur zur Erzielung eines chemisch stabilen Gerüstes für Katalyse-Zentren in Glaskohlenstoff-Umgebung. Diese Zentren sind von molekularer Natur – im Gegensatz zum Platin-Katalysator, dessen Partikel bei gleicher Auflösung deutlich sichtbar wären.



kooperativ nachgeliefert werden können. Beim Studium biologischer, katalytischer Metallzentren fällt auch auf, dass sie durch Absättigung aller möglichen Bindungen regelrecht gegen Oxidationsprozesse geschützt werden. Wenn die Natur z. B. im Hydrogenase-Zentrum des Bakteriums *Chlostridium Pasteuranum* für die Wasserstoffentwicklung Eisen wählt, statt wie in der Technologie Platin, dann sättigt sie die Umgebung der Eisenzentren durch starke CO- oder CN-Bindungen ab. Offensichtlich sollte vermieden werden, dass Sauerstoffmoleküle reagieren und Eisen oxidieren können. In der Regel sind die Katalysezentren zusätzlich von einer Proteinmatrix umgeben, die verschiedenste Aufgaben erfüllt.

Die zentrale bionische Anforderung besteht nun darin, die interessierenden zentralen Katalysestrukturen (Metalle + Stickstoffumgebung) aufrecht zu erhalten, die übrige organisch-biologische Materie aber chemisch zu stabilisieren und zu modifizieren. Dies gelingt, indem man

geeignete metallorganische Moleküle z. B. Eisen oder Kobalt-Porphyrine mit ausgewählten Zusatzchemikalien bzw. auch gaserzeugenden Aufsäumern (z. B. Eisenoxalat) vermischt und auf bis zu 800°C erhitzt. Dadurch bleibt im Wesentlichen die Metall-Stickstoff-Umgebung der Porphyrine erhalten. Die Umgebung wird aber zu stabilem Glaskohlenstoff karbonisiert (Abb. 3) [1].

Die Leistungscharakteristik solcher Elektroden für die Sauerstoffreduktion zeigt Abb. 4. Die Katalyse-Eigenschaften von Platin werden nahezu erreicht, wobei bei 0,7 V gegen Wasserstoff mit Eisen oder Kobalt-Katalysezentren bereits ähnlich hohe Stromdichten erzielt werden. Dabei fiel auf, dass der bionisch konzipierte Katalysator mit nur einem Gewichtsprozent Eisen oder Kobalt auskommt, während der Platin-Katalysator 20 Gewichtsprozent Platin beansprucht. Dies bedeutet, dass die erzielten Katalysezentren aus häufigen Elementen wie Eisen oder Kobalt rund 10-fach aktiver sind als die Platinzentren.

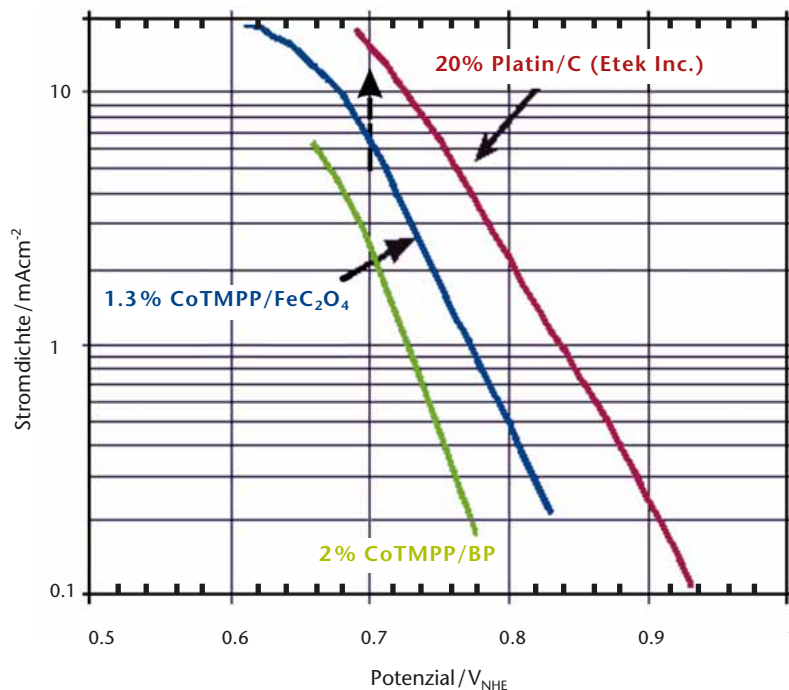


Abbildung 4
Vergleich der Leistungscharakteristik von Eisen-Kobalt-Katalysatoren mit der von Platin. Die Stromdichten bezogen auf den Metallgehalt sind verglichen mit Platin zehnfach höher.

Es sieht also so aus, als ob man anhand von Zentren aus häufigen Übergangsmetallen ganz neue Erkenntnisse über komplexe katalytische Prozesse gewinnen könnte. Dies unterstützt die Beobachtung, dass, wenn man die Struktur des Katalysators immer feiner macht, also seine reaktive Oberfläche deutlich erhöht, sich die katalytischen Eigenschaften überproportional verbessern. In einer doppelt logarithmischen Auftragung von Katalysestrom gegen gemessene Katalysator-Oberfläche beobachtet man statt einer Neigung von 1, eine Neigung von 2,35 [2]. Modernste Forschungsmethoden sind jetzt nötig, um die Mechanismen zu verstehen und um auf dieser Grundlage zu lernen, die Dichte der Katalysezentren kontrolliert zu verändern.

2. Protonenleitende Membranen

Seit vielen Jahren schon sind protonenleitende Membranen für Brennstoffzellen vor allem Perfluorkohlenstoffsulfonsäure (kommerziell NAFION genannt) - ein kostenintensiver Faktor. Sowohl NAFION, als auch konkurrierende Materialien wie PEEK (sulfoniertes Polyetheretherketon) oder das weniger effektive PES (Polyether-Sulfon)

leiten Protonen mit Hilfe ihrer Sulfonsäuregruppen, die im Polymer statistisch verteilt sind und den Protonen Andockstellen liefern.

Auch in der Biologie sind protonenleitende Membranen für die Energietechnologie sehr wichtig. Es stellt sich nun folgende bionische Herausforderung: Welchen Protonenleitmechanismus nutzt die Natur und wie kann man ihn, wenn er sich von den zur Zeit in Brennstoffzellen genutzten unterscheidet, auf künstliche Membranen anwenden? Als bionische Vorbilder (Abb. 5) könnten einerseits salzliebende Bakterien (Halobakterien) dienen, die Licht ernten, um damit Protonen zu pumpen, und so chemische Energie zu gewinnen. Sie nutzen dazu das Protein Bakteriorhodopsin, das Lichtenergie in Strukturänderungen umwandelt, welche die Energie für die Protonenleitung bereitstellen. Wie dies geschieht wird in [3] beschrieben. Protonen werden jedenfalls durch Kanäle geleitet, die von Aminosäuren (Bestandteile des Proteins) berandet werden.

Auch bei der primären Photosynthese oder bei der Energieumwandlung in den Mitochondrien spielen Protonenleitungs Kanäle eine große Rolle. Maßgeblich dabei ist die ATP-Synthase, ein Proteinkomplex, der Protonenströme nutzt um Adenosin triphosphat (ATP), einen wichtigen biologischen Energieträger zu synthetisieren.

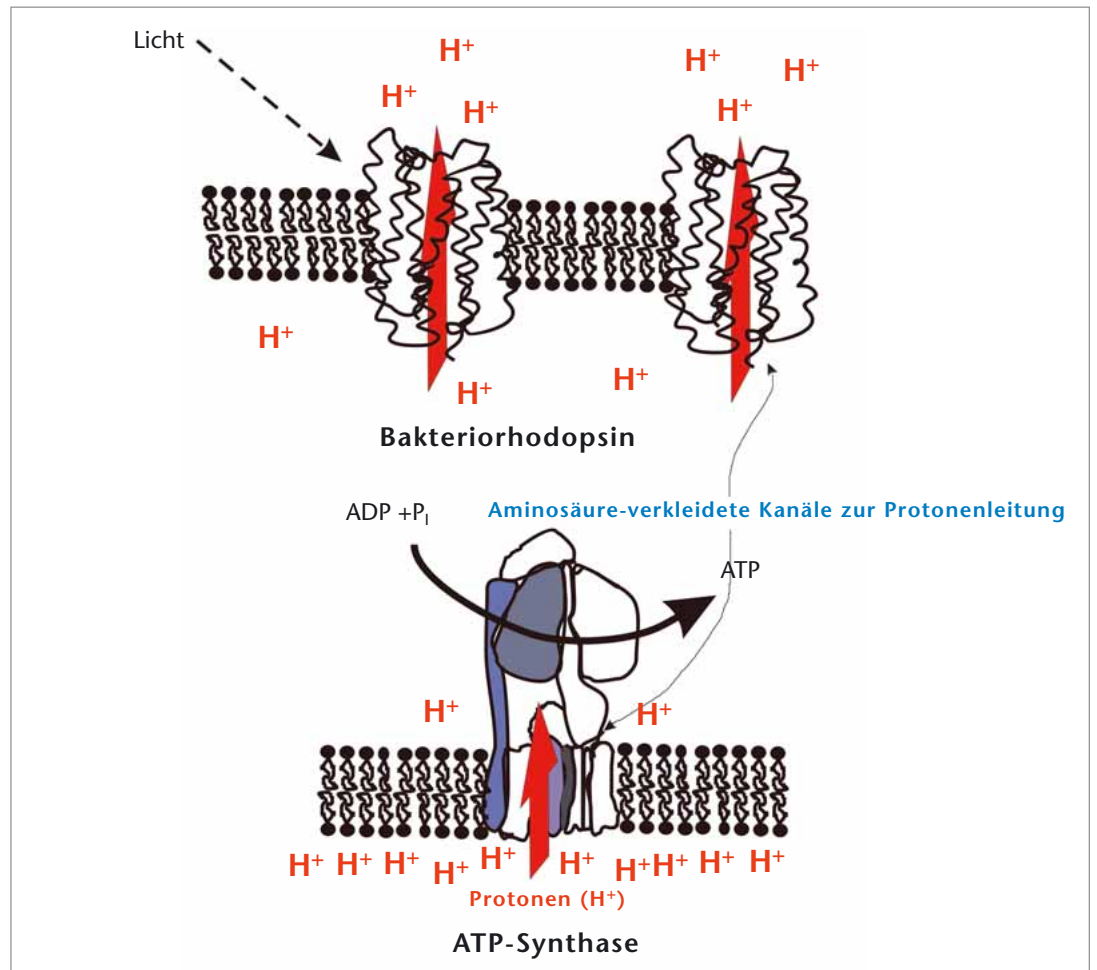


Abbildung 5
Bionische Vorbilder für Protonenleitung durch Membranen (Bakteriorhodopsin in Halobakterien, CF₀ Komplex der ATP-Synthase) weisen eindeutig auf Aminosäure-berandete Kanäle.

Innerhalb dieser ATP-Synthase ist der so genannte CF₀-Komplex für die Protonenleitung verantwortlich. Er ist noch nicht vollständig verstanden aber der Kanal, der Protonen leitet, muss von Aminosäuren begrenzt sein. Man weiß übrigens, dass wenn 100 mV an diesem Kanal anliegen, 105 Protonen pro Sekunde geleitet werden, ohne dass Wasser mittransportiert wird. Eine einfache Hochrechnung zeigt, dass makroskopisch auf diese Weise leicht Ströme von Tausenden von Ampere pro Quadratmeter aufrecht erhalten werden könnten, womit die Anforderungen moderner Brennstoffzellen erfüllt wären.

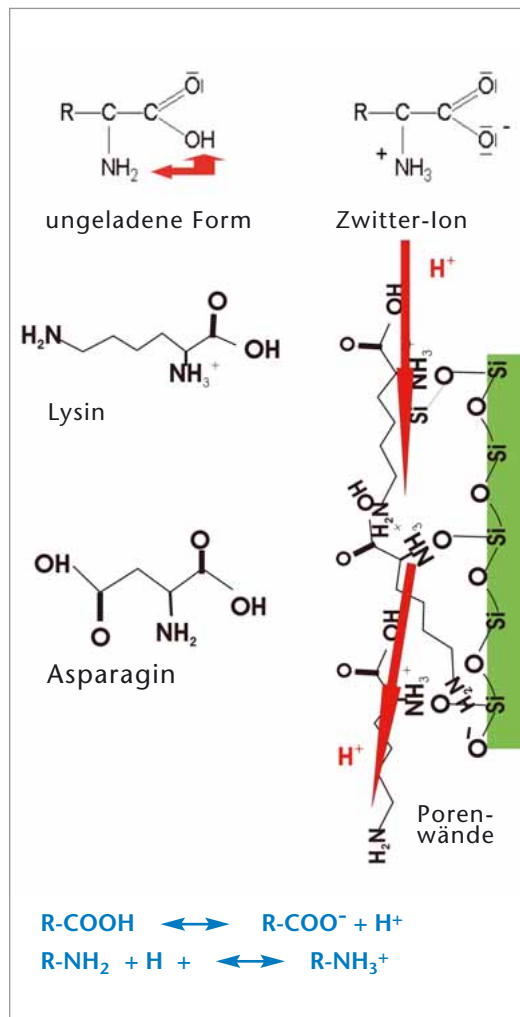
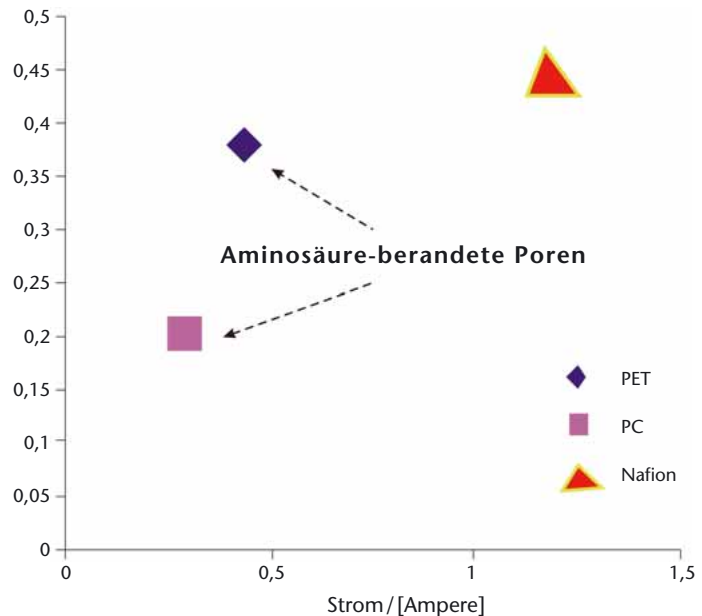
Von Aminosäuren berandete Kanäle sind in der modernen Membran-Technik als Protonenleitwege nicht bekannt. Daher muss man sich Gedanken machen, wie ein solcher Prozess funktionieren könnte. Abb. 6 zeigt zwei der 20 bekannten Aminosäuren. Sie sind dadurch charakterisiert, dass sie neben einer Carboxylgruppe auch wenigstens eine Aminogruppe haben.

Diese beiden können Protonen austauschen, in anderen Worten, Protonen leiten. Ein Proton kann also eine Aminosäure über eine Carboxylgruppe verlassen, die Aminogruppe der nächsten Aminosäure erreichen und dort zur Carboxylgruppe weiterwandern, von wo es zur Aminogruppe des übernächsten Aminosäuremoleküls übergehen kann. Man erkennt also einen rationellen Mechanismus, den die Natur offensichtlich nutzt und optimiert hat.

Der naheliegendste Schritt in Richtung auf eine bionisch konzipierte Membran mit Aminosäureberandeten Poren bestand darin, handelsübliche poröse Membranen entsprechend zu modifizieren. Aus der Nanotechnologie stammt die Erfahrung, dass 15 nm große Silika-Teilchen gut an Polymeroberflächen angelagert werden können. Aminosäuren wiederum lassen sich über ihre Amino- oder Carboxyl-Gruppe ohne weiteres an Silika anbinden. Indem man unter Vakuum silika- und aminosäurehaltige Lösungen

durch poröse Membranen zieht, kann man deren Kanäle auf diese Weise mit Aminosäure verkleiden, was in TEM-Querschnittspräparationen auch nachgewiesen werden kann. Diese mit Aminosäuren modifizierten Membranen wurden in Serie mit einer NAFION-Membran in einer Brennstoffzelle untersucht. Die unbehandelte poröse Membran ließ keine Protonen durch. In Anwesenheit der Aminosäurebeschichtung funktionierte die Brennstoffzelle einwandfrei, was eine erfolgreiche Protonenleitung belegt. Nur ein Teil der Membran (z. B. 40 %) ist mit Poren besetzt. Wenn dies bei der Leistungsabschätzung berücksichtigt wird, ergibt sich, dass die Protonenleitung in einer ähnlichen Größenordnung liegt wie bei NAFION-Membranen [4] (Abb. 7). Vorläufig wurden mit der Aminosäure Lysin und einer porenbesetzten Polyethylenterephthalat (PET)-Membran die besten Erfolge erzielt.

Leistung/[Watt]



Im Hinblick auf eine bessere Durchgängigkeit der Poren, auf die Anbindung der Aminosäuren an die Silika-Teilchen und auf optimale Aminosäure-Kombinationen besteht noch viel Forschungsspielraum. Es gilt nun, ihn zu nutzen. Da es auch wärmeliebende Bakterien gibt, die Protonen-leitende Kanäle dieser Art nahe 100°C nutzen, stehen die Chancen für eine sinnvolle technologische Anwendung gut.

3. Tandem-Membran zur direkten solaren Wasserstoff-erzeugung

Pflanzen sammeln bei der Photosynthese keinen Strom, sondern wandeln Licht über elektrochemische Energie direkt in Brennstoffe um (Abb. 8). Während die direkte photoinduzierte Brennstoff-erzeugung nach der ersten Energiekrise in den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts noch ernsthaft diskutiert wurde, hat die Hoffnung auf sehr billige Solarzellen die Bemühungen, von der Natur in dieser Hinsicht zu lernen, verdrängt. Trotzdem sind einzelne Initiativen weitergeführt worden, um über zwei Photonenanregungen in hintereinandergeschalteten photovoltaischen Strukturen genügend Energie zu sammeln.

Abbildung 7 ↑ Brennstoffzellen-Leistung mit den Aminosäure-Membranen Lysin (PET) und Asparagin (PC) verglichen mit der NAFION-Membran, aufgetragen als Funktion des Zell-Stromes, bei dem sie vermessen wurden. Bei den Aminosäure-Membranen wurde auf den Porenanteil (ca 40%) umgerechnet, der zum Protonenfluss beitragen kann.

← Abbildung 6 Aminosäuren mit ihren Protonen-aktiven Gruppen (Aminogruppe und Carboxylgruppe) und mögliche Protonen-Übertragungswege entlang von Silika modifizierten Porenkanälen.

Abbildung 8
Prinzip der photosynthetischen Membran.

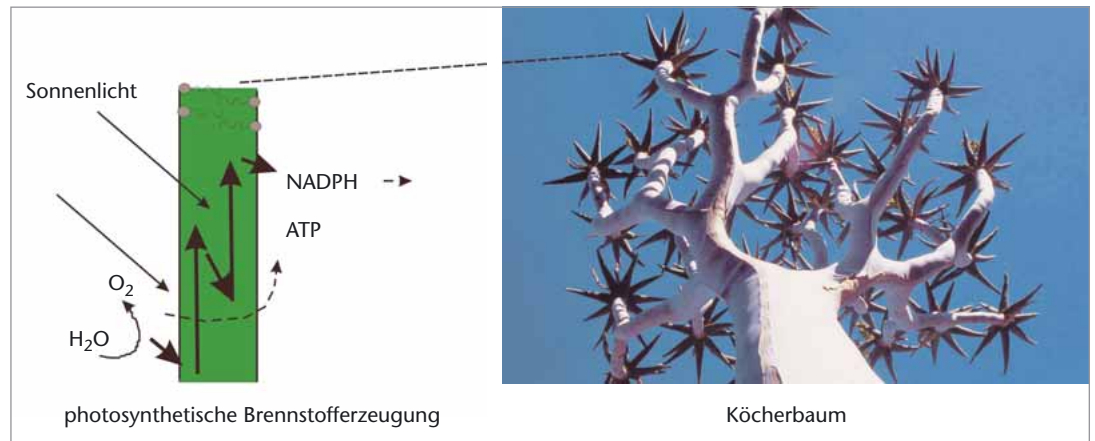
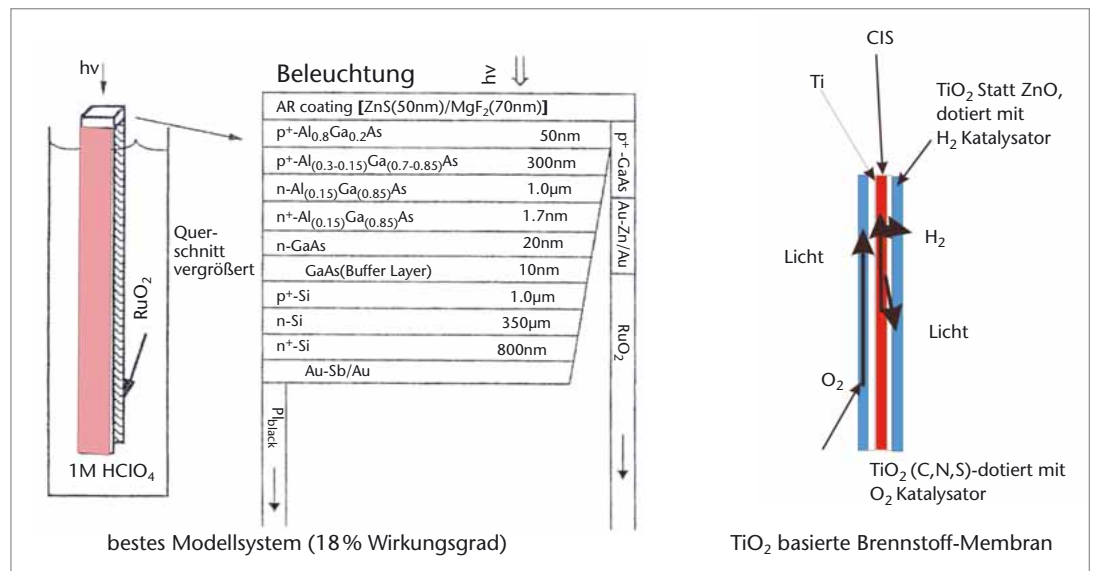


Abbildung 9
Links: Bisher wirksamstes Tandem Modellsystem zur Wasserstoff-Erzeugung (solare Effizienz 18%) mit zwei hintereinander geschalteten Solarzellen [5]. Rechts: die vorgeschlagene, auf TiO₂ basierende, korrosionsstabile Membran zur Wasser-spaltung.



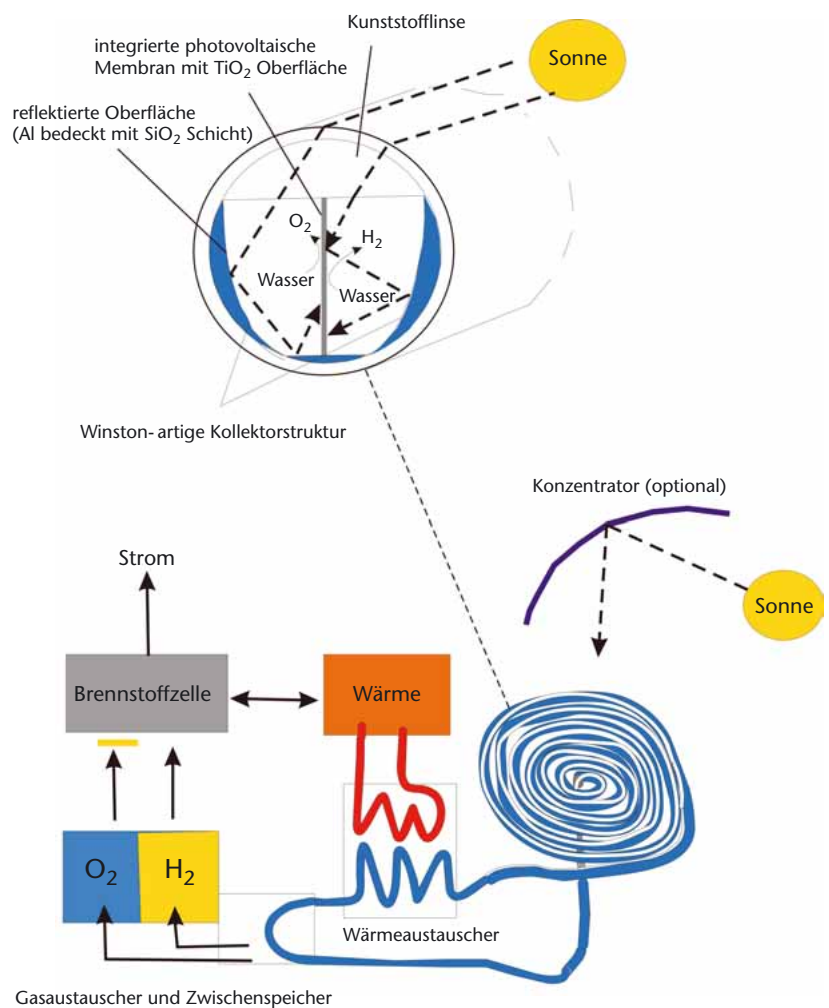
Auf diese Weise wird direkt, d. h. ohne dazwischenliegende Stromsammlung und ohne Nutzung eines spezialisierten Elektrolytors, Wasserstoff aus Wasser erzeugt (Abb. 9). Der Rekord auf diesem Gebiet, erzielte mit einer 20% effizienten Tandem-Photovoltaikstruktur eine solare Effizienz der Wasserstoffenergieerzeugung von 18% [5]. Dies heißt, dass 90% der photovoltaischen Energie über angepasste Katalysatoren direkt in Wasserstoffenergie umgewandelt werden konnte. Dies wäre für ein technisches System im Vergleich mit der Photosynthese, wo auch bei drei Zuckerrohr-Ernten pro Jahr im Jahresmittel nicht mehr als 0,5% der Solar-energie in chemische Energie (Biomasse) umgewandelt werden kann, eine eindrucksvolle Leistung. Es blieb aber das Problem, dass die verwendeten Silizium- und Galliumarsenid-Halbleitermaterialien nicht ohne weiteres in

Kontakt mit Wasser gebracht werden konnten. Um die photosynthetische Membran technisch nachzuempfinden, braucht man Materialien, die im Kontakt mit Wasser reaktiv und gleichzeitig langzeitstabil bleiben können. Es ist schon seit 30 Jahren bekannt, dass TiO₂, wenn es das ultraviolette Licht aus der Sonnenstrahlung absorbiert, oxidativ mit Wasser reagieren kann und Sauerstoff aus diesem befreit. Bei diesem Prozess entstehen chemische Radikale, die organische Moleküle zu CO₂ und Wasser oxidieren können. Diese Eigenschaft wird in letzter Zeit immer mehr zur Herstellung selbstreinigender Oberflächen genutzt. Als kürzlich berichtet wurde, dass bei Kohlenstoff- oder Stickstoffdotierung von TiO₂ dieses Material auch im blauen Bereich des sichtbaren Spektrums des Solarlichtes photoempfindlich wird und mit Wasser reagiert [6, 7], schien der

Zeitpunkt für den Versuch, eine wasserstabile photosynthetische Membran zu entwickeln, gekommen zu sein.

Abb. 9 zeigt die am HMI entwickelte Struktur. Eine Titanfolie wird auf der einen Seite oxidiert und mit Dotierstoffen sowie einem Katalysator versehen. Auf der anderen Seite wird eine stark vereinfachte CuInS₂ (CIS)-Solarzelle aufgesputtert. Sie enthält aber keine stromsammelnde Struktur. Auch wird die für Dünnschicht-Solarzellen typische, stromsammelnde Zinkoxid-Schicht durch Titandioxid ersetzt, das zwar schlechter Elektronen leitet aber in diesem Fall die Elektronen lediglich durch die Membran hindurch zur Wassergrenzfläche transportieren muss, wo im Titanoxid auch Katalysatoren für die Wasserstoffentwicklung eingebracht sind. Auf diese Weise liegt eine Membran vor, die auf beiden Seiten von Titanoxid begrenzt ist, das bekanntlich thermodynamisch stabil ist. Die Elektronen, die auf der einen Seite dem Wasser entnommen werden, werden in zwei Schritten (im Titanoxid und in der vereinfachten CIS-Solarzelle) ange-regt, um anschließend dem Wasser zugefügt zu werden, aus dem sich Wasserstoff entwickelt. Leider hat sich die Hoffnung auf im sichtbaren Spektralgebiet photoaktives N oder C dotiertes Titanoxid für die Wasserspaltung bisher nicht bestätigt [8], so dass weitere TiO₂-Materialstrategien erforscht werden müssen. Nichtsdesto-weniger funktioniert die brennstofferzeugende Membran im Prinzip. Aber es sind in Richtung realistischer Energieumsätze noch größere Forschungsherausforderungen zu bewältigen.

Ein bionisch-technisches Modell einer photosyn-thetischen, brennstofferzeugenden Membran allein reicht für eine realistische neue Technologie nicht aus. Die Technik kann sich eine so hochentwickelte Brennstofflogistik, wie die der Pflanzen, nicht leisten, weil Selbstorganisations-prozesse noch nicht beherrscht werden. Die einfachste Geometrie, in der auch der Brennstoff-Transport gut gehandhabt werden kann, ist in Abb. 10 dargestellt. Wir erkennen einen Schlauch oder ein Kabel, in dem die brennstoff-erzeugende Membran so eingepasst ist, dass sie zwei Wasserräume trennt. An der Oberseite ist eine durchsichtige Kunststoffbahn in Form einer optischen Linse gefertigt. Durch diese dringt das Sonnenlicht ein und kann, reflektiert durch eine winstonkolektorartige reflektierende



Kontur, das Licht ganztägig auf die photosyn-thetische Membran lenken. Man braucht den Schlauch nur in Form einer Schnecke auszulegen, um einen flächenförmigen Kollektor zu erzielen, der das Licht in die Schlauchstruktur einlässt, die mit dem durchströmenden Wasser Wasserstoff und Wärme zu den entsprechenden Austauschsystemen führt. Solche Strukturen könnten einmal auf unseren Dächern direkt Wasserstoff für Brennstoffzellen bereitstellen. Man erkennt, dass bei dieser Technologie die Kabelindustrie der geeignete Kooperationspart-ner wäre. Verglichen mit der Wasser-Elektrolyse durch Photovoltaik-Strom ergeben sich ein-drucksvolle Chancen zur Kostenreduktion. Die TiO₂ Materialkosten sind niedrig, die Solarzelle verzichtet auf Stromsammelungsstrukturen und die hochleitende Zinkoxid-Schicht. Eine Versiegelung der Membran erübrigt sich und es werden weder elektrische Leitungen noch eine

Abbildung 10 Technologische Realisierung einer direkten, lichtinduzierten Wasserstoffproduktion für Brennstoffzellen mittels einer in ein Energie-Kabel integrierten Brennstoff-Membran. Ein zu einer Schnecke zusammengerolltes Kabel ergibt den solaren Kollektor, der Wasserstoff und Wärme liefert.

Elektrolyse-Einrichtung benötigt. Auch ist der photoelektrochemische Prozess energetisch effizient, weil die reaktive TiO_2 -Fläche groß und die Stromdichte klein ist.

Ausblick

Noch ist diese Technologie eine Zukunftsvision. Aber es lohnt sich, über die Wege der Natur nachzudenken. Schließlich waren es im Prinzip analoge photokatalytische Prozesse in der photosynthetischen Membran, welche die Existenz höheren Lebens ermöglichten und auch die Masse der fossilen Brennstoffe ansammelten. Leider fehlt die Technologie der photokatalytischen Wasserspaltung in allen Zukunftsprognosen der Solarenergie. Aus diesem Grund wird diese Technologie zur Zeit nicht gefördert.

Die Beispiele aus der Energie-Bionik zeigen aber dass es sinnvoll ist, den Entwicklungstendenzen der Natur zu folgen, um schneller zu relevanten, für den Menschen nutzbaren Technologien zu gelangen. Gerade bei der Entwicklung nachhaltiger Energietechnologien, wo die Menschheit wegen der Umweltproblematik keine Zeit zu verlieren hat, sollte man die lange Evolutionserfahrung der Natur nutzen.

Literatur

- [1] M. Hilgendorff, I. Dorbandt, H. Schulenburg, M. Bron, S. Fiechter, P. Bogdanoff, H. Tributsch, Platinfreies Chelat-Katalysatormaterial für die selektive Sauerstoffreduktion und Verfahren zu seiner Herstellung. Patent: DE 101 32 490 A 1, Offenlegungstag: 30.01.2003
- [2] P. Bogdanoff, I. Herrmann, M. Hilgendorff, I. Dorbandt, S. Fiechter, H. Tributsch: Probing Structural Effects of Pyrolysed CoTMPP-Based Electrocatalysts for Oxygen Reduction via New Preparation Strategies. New Materials for Electrochemical Systems, 7 (2004) 85-92
- [3] H. Tributsch, L. Pohlmann, Synergetic Mechanisms in Energy and Signal Transduction: Photo Oscillating Proton Transport in Bacteriorhodopsin, J. Theoretical Biology 178 (1996) 17-28
- [4] H.-J. Leem, J. Rojas-Chapana, S. Fiechter, H. Tributsch, Bio-Analogue Amino Acid Lined Proton Conducting Channels for Fuel Cell Membranes. In Vorbereitung
- [5] S. Licht, B. Wang, S. Mukerji, T. Soga, M. Umeno, H. Tributsch, Efficient Solar Water Splitting, Exemplified by RuO_2 -Catalyzed AlGaAs/Si Photoelectrolysis, J. Phys. Chem. B, 104, (2000) 8920-8924
- [6] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides, Science 293 (2001) 269
- [7] S.U.M. Khan, M. Al-Shary, W.B. Ingler Jr., Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO₂, Science 297 (2002) 2243
- [8] B. Neumann, P. Bogdanoff, H. Tributsch, S. Sakthivel, H. Kisch, Electrochemical Mass Spectroscopic and Surface Voltage Studies of Catalytic Water Oxidation by Undoped and Doped Titania, J. Phys. Chem. B. eingereicht