

Kunstmatige fotosynthese

Voor de omzetting van zonlicht naar brandstof

ROBIN PURCHASE, HUIB DE VRIEND EN HUUB DE GROOT

EDITORS: PAULIEN HARMSSEN EN HARRIËTTE BOS

VERTALING: BRUNO VAN WAYENBURG



Kunstmatige fotosynthese

Voor de omzetting van zonlicht naar brandstof

Robin Purchase, Huib de Vriend en Huub de Groot

Editors: Paulien Harmsen en Harriëtte Bos

Vertaling: Bruno van Wayenburg

Uitgegeven in de reeks “Groene Grondstoffen”

- Catalogus biobased verpakkingen, Karin Molenveld en Martien van den Oever (2014)
- Groene bouwstenen voor biobased plastics; Biobased routes en marktontwikkeling, Paulien Harmsen, Martijn Hackmann (2012)
- Catalogus biobased bouwmaterialen; Het groene bouwen, Jan van Dam, Martien van den Oever (2012)
- Biocomposieten 2012; Natuurlijke vezels en bioharsen in technische toepassingen, Martien van den Oever, Karin Molenveld, Harriëtte Bos (editor) (2012)
- Biobased Plastics 2012, Christiaan Bolck, Jan Ravenstijn, Karin Molenveld, Paulien Harmsen (editor) (2011)
- Microalgen; het groene goud van de toekomst? Grootschalige duurzame kweek van microalgen voor de productie van bulkgrondstoffen, Hans Wolkers, Maria Barbosa, Dorinde Kleinegris, Rouke Bosma, Rene Wijffels, Paulien Harmsen (editor) (2011)
- Duurzaamheid van biobased producten; Energiegebruik en broeikasgas-emissie van producten met suikers als grondstof, Harriëtte Bos, Sjaak Conijn, Wim Corré, Koen Meesters, Martin Patel (2011)
- Bioraffinage; Naar een optimale verwaarding van biomassa, Bert Annevelink, Paulien Harmsen (2010)
- Agrificatie en de Biobased Economy; Een analyse van 25 jaar beleid en innovatie op het gebied van groene grondstoffen, Harriëtte Bos (2008)
- Doorbreken van de innovatieparadox; 9 voorbeelden uit de biobased economy, Christiaan Bolck, Paulien Harmsen (2007)
- Weekmakers; groene grondstoffen bieden nieuwe mogelijkheden, Karin Molenveld (2006)

Deze en oudere uitgaven zijn te downloaden van www.groenegrondstoffen.nl

Over deze uitgave

Deze uitgave is bedoeld voor iedereen die geïnteresseerd is in wereldwijde ontwikkelingen op het gebied van duurzame energievoorziening. Het is een beschrijving van de mogelijkheden van *solar fuels*, brandstoffen die direct uit zonlicht worden geproduceerd en die een substantieel onderdeel kunnen gaan uitmaken van onze toekomstige energievoorziening.

We willen de Britse Royal Society of Chemistry (RSC) bedanken voor hun toestemming om gebruik te maken van hun publicatie over *solar fuels* die in januari 2012 is verschenen. Ook voor de illustraties is gebruik gemaakt van de publicatie van de RSC.

Over BioSolar Cells

BioSolar Cells is een vijfjarig Nederlands onderzoeksprogramma waarin een bijdrage wordt geleverd aan onderzoek en innovatie op het gebied van fotosynthese gericht op de duurzame productie van voedsel, hernieuwbare energie en grondstoffen voor de chemische industrie. Negen kennisinstellingen en 38 bedrijven, waaronder zowel multinationals als kleine technologiebedrijven, werken samen aan het ontrafelen van fundamentele grondslagen van fotosynthese: het natuurlijke proces waarmee energie uit zonlicht wordt opgevangen en vastgelegd in chemische energie in de vorm van suikers. Die kennis over het fotosyntheseproces wordt in BioSolar Cells toegepast in planten, algen, bacteriën en kunstmatige systemen waarin dit proces wordt nagebootst. Daarmee wil BioSolar Cells de kennis en technologie aanreiken die nodig is voor innovatie.

De wetenschappers die bij het onderzoeksprogramma zijn betrokken brengen kennis en technologieën uit een breed scala van disciplines: van chemie, natuurkunde, genomica en fysiologie tot nanotechnologie, biotechnologie en ICT. Een deel van het onderzoeksprogramma is gewijd aan educatie en maatschappelijk debat.

BioSolar Cells heeft een budget van 43 miljoen Euro en wordt gefinancierd door het ministerie van Economische Zaken, universiteiten, bedrijven en de Nederlandse organisatie voor Wetenschappelijk Onderzoek (NWO). Het programma wordt ondersteund door de Stichting Topconsortium voor Kennis- en Innovatie Biobased Economy (TKI-BBE). Meer informatie over het programma is te vinden op www.biosolarcells.nl.

Voorwoord

Nederland gebruikt per jaar bijna achttien miljard liter fossiele brandstoffen. Daarmee stoten we een enorme hoeveelheid CO₂ uit, een broeikasgas dat bijdraagt aan de opwarming van de aarde. Om die opwarming binnen de perken te houden zullen we CO₂ moeten hergebruiken, en dat kan alleen met brandstof. Er is namelijk geen enkele andere markt die qua volume ook maar enigszins in de buurt komt om al deze CO₂ te benutten.

Een van de zeer weinige opties die we hebben is het vastleggen van energie uit zonlicht in brandstoffen die CO₂ neutraal zijn. Dit is een technologisch groeigebied, dat wordt aangeduid met begrippen als kunstbladeren, kunstmatige fotosynthese en zonnebrandstoffen, waarmee steeds hetzelfde bedoeld wordt: het maken van brandstoffen uit zonlicht, hetzij waterstof, hetzij koolstofhoudende brandstoffen waarmee je CO₂ uit de lucht opnieuw gebruikt.

In alle scenario's voor een duurzame energievoorziening speelt zonne-energie een sleutelrol. Wetenschappers werken inmiddels hard aan zonnebrandstoffen, onder meer in het BioSolar Cells consortium. Hierover is bij het algemene publiek nog weinig bekend. Deze publicatie heeft tot doel om informatie te verschaffen over de achtergronden en kansen van zonnebrandstoffen, in begrijpelijke taal, en met een solide wetenschappelijke basis.

Als we duurzaam willen worden, dan zullen we overal veranderingen in productiesystemen moeten doorvoeren; niet alleen in de industrie, maar ook in onze directe leefomgeving. Veranderingen waar we allemaal mee te maken krijgen en waarvan we dus ook allemaal kunnen profiteren als het om de voordelen gaat.

Ik ben ervan overtuigd dat de technologie ons niet in de steek zal laten, en dat we straks heel veel kunnen op het gebied van de zonnebrandstoffen. Uiteindelijk zullen de vragen zijn: wat willen we er nu eigenlijk zelf mee? Hoe kunnen we zonnebrandstoffen integreren in onze economie, waar gaan we ze maken, en wie verdient eraan? Wat zijn de mogelijkheden voor coproductie of cascadering voor de Biobased Economy waarbij de evolutie van de natuur en van de industrie hand in hand gaan, en wat zijn de nadelen en gevaren waar we rekening mee moeten houden?

Deze vragen kunnen niet van vandaag op morgen beantwoord worden, en zullen ons nog lang bezig houden. Ik hoop van harte dat deze publicatie een handvat biedt voor verdere discussie en verdieping, op weg naar een economisch en sociaal duurzame samenleving.

Huub de Groot, wetenschappelijk directeur BioSolar Cells

Inhoudsopgave

1	Waarom duurzame energiebronnen nodig zijn	7
2	Zonnebrandstoffen	9
2.1	Inleiding	9
2.2	Omzetten van zonlicht naar brandstof: 3 methoden.....	9
2.3	Deze uitgave	12
	Intermezzo: De 4 stappen van fotosynthese	14
3	Kunstmatige fotosynthese	17
3.1	Inleiding	17
3.2	Wat is zonlicht?.....	18
3.3	Absorptie van zonlicht.....	19
3.4	Fotosystemen in tandem	21
3.5	Het energiebudget voor kunstmatige fotosynthese	22
3.6	De responsieve matrix	24
3.7	Methoden voor kunstmatige fotosynthese.....	27
4	Onderzoek en perspectieven	31
4.1	Eisen aan kunstmatige fotosynthese.....	31
4.2	Onderzoek naar kunstmatige fotosynthese	32
5	De bijdrage van zonnebrandstoffen aan onze toekomstige energie-voorziening	37
5.1	Inleiding	37
5.2	Energieopslag en -transport	37
5.3	Nieuwe business modellen voor energieopwekking	38
5.4	Hernieuwbare transportbrandstoffen.....	39
5.5	Gebruik en recycling van CO ₂	40
5.6	Productie van brandstof zonder te concurreren met voedselproductie ...	41
6	Conclusies	43
	Referenties	45
	Bijlage: Overige methoden voor omzetten zonne-energie	49
	1. Elektriciteit en warmte uit zonlicht	49
	2. Biomassa en reststromen.....	51
	3. Opslag van energie	52
	Colofon	54

1 Waarom duurzame energiebronnen nodig zijn

In 2011 bereikte de wereldbevolking een omvang van 7 miljard mensen, en de Voedsel en Landbouw Organisatie van de Verenigde Naties (FAO) voorspelt dat de wereld in 2050 door maar liefst 9 miljard mensen zal worden bevolkt [1]. Verder is het duidelijk dat komende decennia de ontwikkelingen op de internationale energiemarkt zullen worden bepaald door opkomende economieën. Met de voortschrijdende groei van onze welvaart zullen we weldra het punt bereiken waarop de vraag naar voedsel en energie groter is dan de productie. In rijke landen zien we weliswaar een afname van het energieverbruik en vleesconsumptie, maar deze afname is niet voldoende om de groei elders in de wereld te compenseren. We zullen in de toekomst hoe dan ook meer voedsel moeten produceren en meer gebruik moeten maken van duurzame energiebronnen.

Volgens schattingen van het Internationaal Energie Agentschap (IEA) zullen de wereldwijde oliereserves de komende twintig jaar met 40-60% afnemen [2]. Verwacht wordt dat de olieproductie na 2030 zal afnemen, maar dat dit kan worden gecompenseerd met andere fossiele bronnen als kolen en gas, en met uranium. Vooral met de recente ontwikkelingen op het gebied van de schaliegaswinning lijken we weer toegang te hebben tot enorme hoeveelheden aardgas tegen lage prijzen. Daarnaast beschikken we over enorme voorraden kolen, voldoende om voor meer dan 100 jaar in onze energiebehoefte te voorzien [3], en is er meer dan voldoende uranium voorradig. Verbranding van fossiele brandstoffen leidt echter tot uitstoot van grote hoeveelheden kooldioxide (CO₂), een broeikasgas dat bijdraagt aan de opwarming van de aarde en stijging van de zeespiegel. Dit heeft invloed op neerslagpatronen, zoetwatervoorziening, biodiversiteit, landbouw en voedselvoorziening en veiligheid van miljoenen mensen die in laaggelegen gebieden wonen. Het gebruik van duurzame energiebronnen met lage CO₂-uitstoot wordt daarmee een van de belangrijkste uitdagingen voor onze samenleving.

Het tegengaan van de klimaatsverandering redden we niet alleen met aangepast beleid, maar hiervoor hebben we ook onderzoekers en technologen nodig die helpen bij het efficiënter gebruik maken van fossiele bronnen (energiebesparing) en het ontwikkelen van nieuwe, hernieuwbare vormen van energieopwekking.

Deze publicatie wil de aandacht vestigen op het concept van zonnebrandstoffen, brandstoffen die rechtstreeks uit zonlicht worden gemaakt, en op de potentie die deze brandstoffen hebben als een aanvullende en wezenlijk nieuwe optie in onze energievoorziening op de lange termijn.

2 Zonnebrandstoffen

2.1 Inleiding

“Met behulp van de zon kunnen we ons energieprobleem oplossen. Iedere dertig minuten vangt de aarde een hoeveelheid zonlicht op waarmee we de hele wereld een jaar lang van energie kunnen voorzien. Iedere dertig minuten! Hier ligt voor ons de uitdaging. We moeten gebruik maken van deze mogelijkheid. Hier kunnen we gebruik maken van de natuurkrachten, en er ons voordeel mee doen.” Met deze woorden sprak prins Willem Alexander in 2011 de deelnemers aan een seminar in Dresden toe. Wat hij daar zei is waar: het potentieel van de zon als bron van hernieuwbare energie is enorm. Als we erin slagen om systemen te ontwikkelen waarmee we brandstoffen met behulp van zonlicht kunnen produceren, dan hebben we er een heel belangrijke optie voor onze toekomstige energievoorziening bij.

We maken al op uiteenlopende manieren gebruik van zonne-energie. We produceren elektriciteit met fotovoltaïsche zonnepanelen, we plaatsen zonnecollectoren op ons dak die zorgen voor warm water en we bouwen onder andere in Spanje grote installaties waarin het zonlicht met behulp van spiegels wordt geconcentreerd. Zonne-energie wordt ook gebruikt voor de teelt van planten en algen, waaruit voedsel en biobrandstoffen worden geproduceerd. De nadruk van deze publicatie ligt op zonnebrandstoffen, brandstoffen die rechtstreeks uit zonlicht worden gemaakt. Overige methoden van energiewinning uit zonlicht zijn beschreven in de bijlage.

Op dit moment halen we in Europa ongeveer 8% van onze energie uit hernieuwbare bronnen (vooral waterkracht naast andere diverse bronnen). 87% van de brandstof die we gebruiken voor transport, voor het opwekken van elektriciteit en voor verwarming is afkomstig uit fossiele bronnen: kolen, olie en gas. Tevens vormen deze fossiele bronnen een belangrijke grondstof voor de industrie. In de Europese Unie wordt slechts 0,7% van de elektriciteit die we verbruiken opgewekt met zonlicht. Door het installeren van meer en betere zonnepanelen kan dat aandeel verder worden vergroot. Echter, aangezien niet meer dan een derde van ons energieverbruik uit elektriciteit bestaat, moeten we alternatieven ontwikkelen voor de productie van vloeibare en gasvormige brandstoffen met behulp van zonlicht.

2.2 Omzetten van zonlicht naar brandstof: 3 methoden

Een brandstof is in feite een molecuul waarin de energie op chemische wijze is vastgelegd, en waarvan de energie kan worden vrijgemaakt op het moment dat er vraag naar is. Fotosynthese is het chemische proces waarmee planten, algen en

bepaalde bacteriën energie afkomstig van de zon opslaan in de vorm van koolhydraten en olie. Deze componenten worden vervolgens gebruikt voor de groei en stofwisseling van het organisme. Plantenetende dieren maken indirect gebruik van deze energie, net als de vleeseters die deze dieren weer op het menu hebben staan. Daarnaast kunnen onder bepaalde omstandigheden plantenresten ondergronds omgezet worden in fossiele brandstoffen. Dit alles betekent dat fotosynthese de bron is van vrijwel alle nu gebruikte brandstoffen en van het grootste deel van onze energieproductie. Grondstoffen voor fotosynthese zijn water en CO_2 ; de zuurstof die bij het proces vrij komt is voor planten en micro-organismen deels een afvalproduct. Dankzij miljarden jaren fotosynthese is er voor mensen en dieren zuurstof in de atmosfeer om te kunnen ademen.

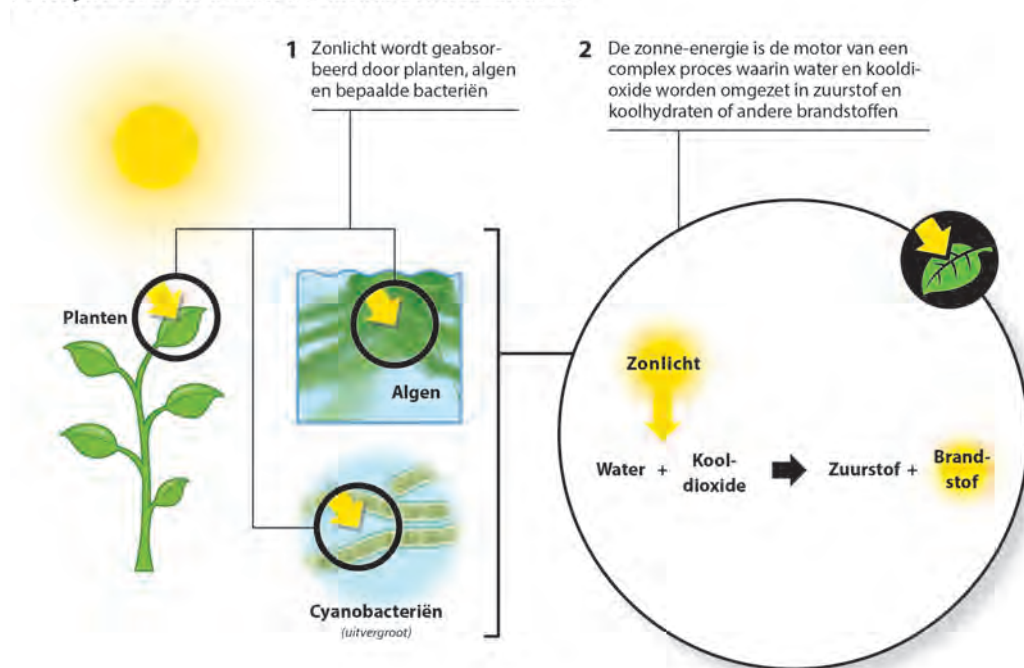
Bij de ontwikkeling van zonnebrandstoffen speelt efficiëntie een belangrijke rol. Zo is natuurlijke fotosynthese in planten niet erg efficiënt als we kijken naar de hoeveelheid zonne-energie die uiteindelijk wordt vastgelegd. De meeste planten zetten niet meer dan 0.5-1% van de energie uit zonlicht om in chemische energie (koolhydraten), al zijn er enkele plantensoorten die wel 2% halen. Met de potentie om 5–10% van de zonne-energie te benutten zijn algen en cyanobacteriën al een stuk efficiënter. Voor kunstmatige fotosynthese lijkt een efficiëntie van 18-20% praktisch haalbaar met een theoretische limiet van ongeveer 40%. Naast fotosynthese zijn ook thermochemische routes denkbaar voor het (efficiënt) omzetten van zonlicht. Deze drie methoden worden hieronder verder toegelicht.

2.2.1 Fotosynthese in planten, bacteriën en algen

Planten, bacteriën en algen zetten zonne-energie om in koolhydraten en olie (zie figuur 1). Planten zijn echter niet geschikt voor grootschalige toepassing als zonnebrandstof omdat de omzetting van CO_2 naar eindproduct via een complex netwerk van biochemische reacties verloopt (zie Intermezzo Fotosynthese op blz 13) waardoor efficiëntie en productievolume te laag zijn voor een significante bijdrage aan de energievoorziening. De efficiëntie wordt meestal niet begrensd door de hoeveelheid zonlicht maar door andere omgevingsfactoren zoals beschikbaarheid van CO_2 , water en voedingsstoffen.

Bepaalde gemodificeerde algen en fotosynthetische bacteriën scheiden continu brandstof af in het medium waarin ze leven. Het voordeel daarvan uit productie-oogpunt is dat niet het hele organisme geoogst hoeft te worden. Wel wordt een significante fractie van de zonne-energie gebruikt om het metabolisme van de cel zelf in stand te houden en benutten deze organismen maar de helft van het zonnespectrum.

Fotosynthese: zo maakt de natuur zonnebrandstof



© Royal Society of Chemistry

www.rsc.org/solar-fuels

Figuur 1: Fotosynthese; hoe de natuur zonnebrandstoffen maakt. Bron: Royal Society of Chemistry¹.

2.2.2 Kunstmatige fotosynthese

Bij kunstmatige fotosynthese (het 'kunstmatige blad') wordt zonlicht direct omgezet in zonnebrandstoffen. Dit gebeurt zonder gebruik te maken van biomassa zoals bij de productie van biobrandstoffen uit planten, en zonder de tussenkomst van een elektriciteitsnetwerk zoals bij elektrolyse met stroom van zonnecellen.

2.2.3 Thermochemische routes

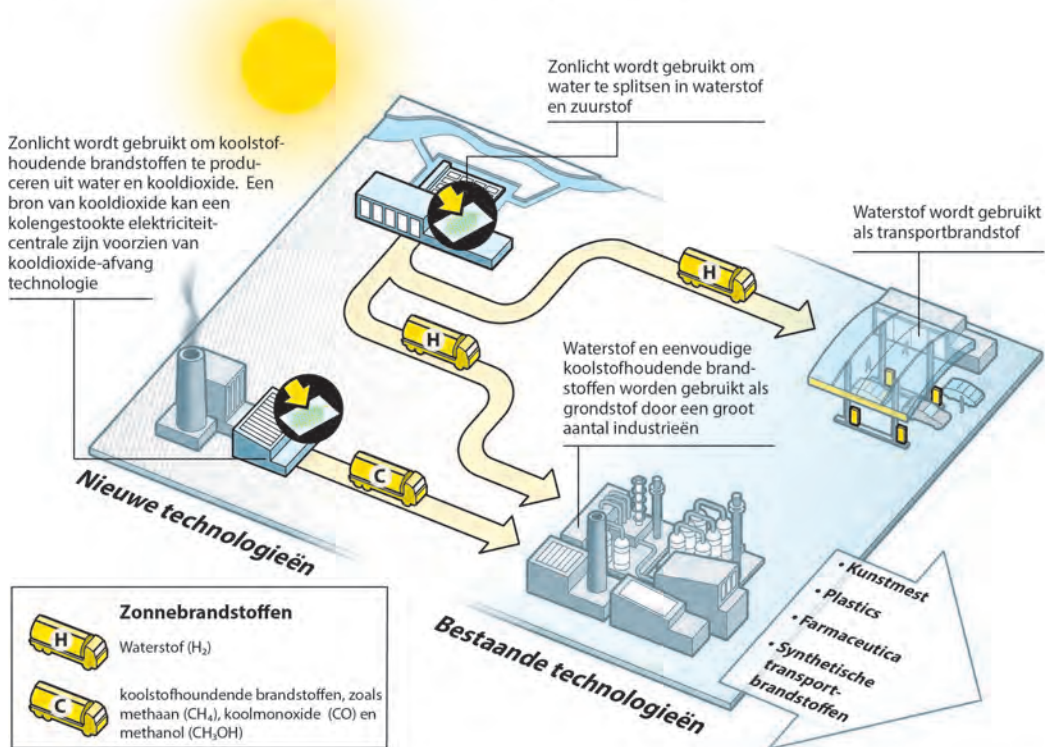
Hele andere routes, waarbij fotosynthese geen rol speelt, zijn thermochemische routes. Hierbij wordt zonlicht gebruikt voor het opwarmen van materialen tot zeer hoge temperaturen waardoor, door reactie met stoom of CO₂, koolstofmonoxide (CO) of waterstof (H₂) geproduceerd wordt.

¹ Voor meer informatie over de productie van brandstof en andere producten op cel niveau met micro-organismen verwijzen we naar de uitgave in deze reeks: 'Micro-algen: het groene goud van de toekomst?'

2.3 Deze uitgave

In het BioSolar Cells-onderzoeksprogramma wordt de omzetting van zonlicht naar brandstof op basis van fotosynthese onderzocht. De drie methoden uit de vorige paragraaf verschillen in chemische en biologische complexiteit, maar ook in hun inherente efficiëntie. Voor de productie van zonnebrandstof heeft kunstmatige fotosynthese van deze drie methoden verreweg de grootste potentiële efficiëntie. Het is een chemisch proces dat natuurlijke fotosynthese op moleculair niveau nabootst. Met zonlicht worden water en CO_2 omgezet in zuurstof en in koolwaterstoffen of waterstof (figuur 2). Vanwege de hoge efficiëntie heeft kunstmatige fotosynthese de potentie een alternatief te bieden voor fossiele brandstoffen.

Hoe zou de productie van zonnebrandstoffen eruit kunnen zien?



Figuur 2: Productie van zonnebrandstoffen. Bron: Royal Society of Chemistry

Deze uitgave in de reeks Groene grondstoffen heeft tot doel om het concept "kunstmatige fotosynthese voor de productie van brandstoffen" meer bekendheid te geven. In het volgende hoofdstuk wordt het concept 'kunstmatige fotosynthese' uitvoerig toegelicht. Hoofdstuk 4 is gewijd aan onderzoeksactiviteiten en hoofdstuk 5 geeft een inkijk in de bijdrage van zonnebrandstoffen aan onze toekomstige energievoorziening. Dit boekje wordt afgesloten met de beschrijving van kansen voor Nederland en Europa op het gebied van zonnebrandstoffen.

Intermezzo: De 4 stappen van fotosynthese

Fotosynthese vindt plaats in vier hoofdstappen: het invangen van licht, ladingsscheiding, het splitsen van water, en de productie van brandstof [4].

Licht invangen

Licht invangen behelst de absorptie en concentratie van elektromagnetische straling door antennemoleculen, voornamelijk bladgroen ofwel chlorofyl, maar ook caroteen. Deze moleculen liggen samengepakt in eiwitcomplexen of organellen en dienen om de ingevangen energie te concentreren in een reactiecentrum.

Ladingsscheiding

In het reactiecentrum in het hart van het fotosysteem II vindt ladingsscheiding plaats: het chlorofylmolecuul stoot een negatief geladen elektron uit, waardoor een positief geladen 'gat' achterblijft. De energie van het licht is omgezet in de energie van twee gescheiden elektrische ladingen.

Water splitsen

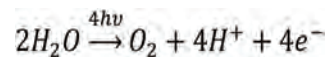
In de derde stap worden de positieve ladingen verzameld en gebruikt om een watermolecuul te splitsen in waterstofionen en zuurstof. De negatieve elektronen worden via het molecuul cytochroom en kleine mobiele elektronendragers overgebracht naar een ander eiwitcomplex, fotosysteem I.

Productie van brandstof

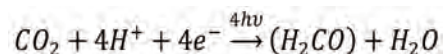
In fotosysteem I wordt opnieuw energie toegevoegd met hulp van fotonen uit zonlicht, en vervolgens worden de elektronen gebruikt in een chemische reactie die uiteindelijk de koolhydraten vormt.

De chemische reacties voor het splitsen van water en het produceren van brandstof zijn de volgende:

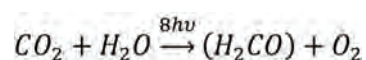
1. Water (H_2O) wordt gesplitst in zuurstof, waterstofionen, en elektronen.



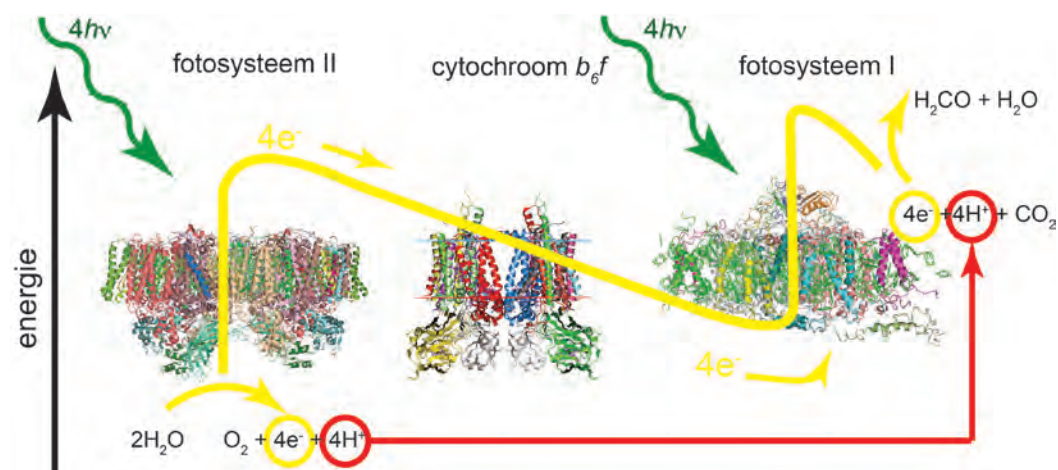
2. Koolhydraten (H_2CO) worden gemaakt uit koolstofdioxide (CO_2) en de waterstofionen en elektronen afkomstig van het splitsen van water



Deze twee half-reacties combineren samen tot de complete fotosynthese-reactie:



Deze reacties worden aangedreven door licht. Voor het aandrijven van elke halfreactie zijn vier fotonen nodig (aangegeven met $4h\nu$ boven de reactiepijljes). Er worden vier elektronen overgedragen en acht fotonen gebruikt, twee fotonen per elektron. De fotosynthesereactie verloopt dus proportioneel met het aantal geabsorbeerde fotonen.



Figuur 3: Schematisch diagram van natuurlijke fotosynthese. De fotosynthetische antennemoleculen absorberen licht (groene gegolfde lijnen). Deze energie wordt gebruikt om de ladingen te scheiden in het reactiecentrum van fotosysteem II. De positieve ladingen worden gebruikt om water te splitsen in het zuurstof-producerende fotosysteem II. Negatieve ladingen worden via cytochrom b_6f getransporteerd naar fotosysteem I, waar zonlicht gebruikt wordt om de energie van het elektron te verhogen, zodat het gebruikt kan worden voor de productie van koolhydraten. De gele pijl geeft de energie van de elektronen aan.

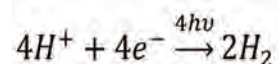
3 Kunstmatige fotosynthese

3.1 Inleiding

Kunstmatige fotosynthese bestaat uit vier stappen en is daarmee zeer vergelijkbaar met natuurlijke fotosynthese (zie ook intermezzo) [4]:

1. Licht oogsten: invangen van lichtdeeltjes of fotonen door antennemoleculen en het concentreren van deze energie in een reactiecentrum
2. Ladingsscheiding: scheiden van deze energie in elektrische ladingen in het reactiecentrum: de energie van de elektronen, de negatieve ladingen, en 'gaten', de positieve ladingen.
3. Water splitsen: positieve ladingen worden direct geïnjecteerd in katalytische centra en worden gebruikt om water te splitsen in waterstofionen (protonen) en zuurstof.
4. Brandstofproductie: invangen van nieuwe fotonen. Met hulp van hun energie wordt van de elektronen (uit stap 2) samen met de waterstofionen en eventueel CO₂ brandstof geproduceerd. Dit kan waterstof zijn of een koolstofhoudende brandstof. [5]

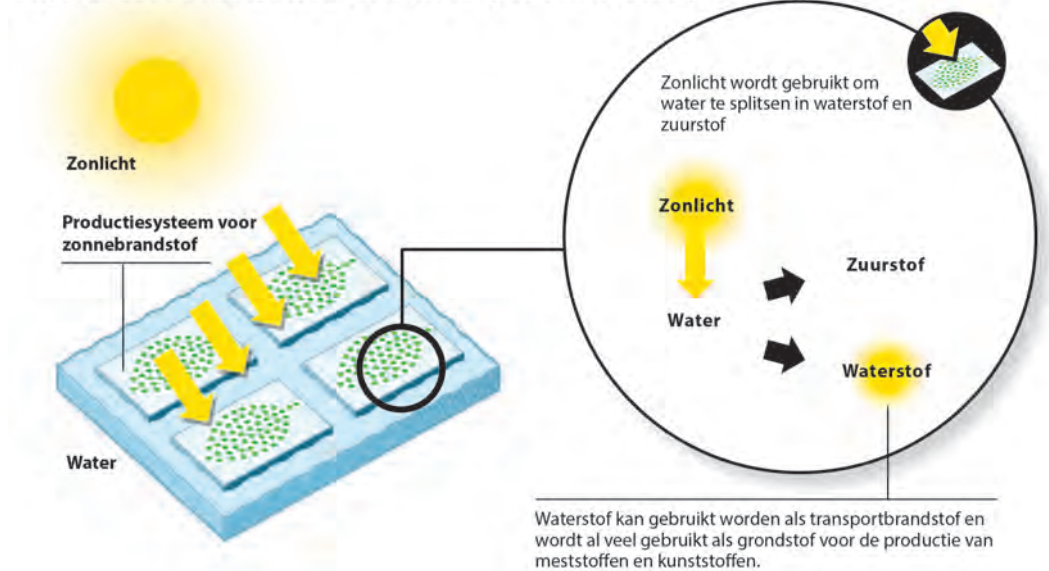
De chemische processen voor de productie van waterstof (zie figuur 4) zijn eenvoudiger dan voor de productie van koolstofhoudende brandstoffen. Van vier protonen en vier elektronen, afkomstig van de watersplitsing met vier fotonen, wordt met behulp van de energie van nog vier fotonen twee waterstof moleculen gemaakt:



Waterstof is een aantrekkelijke koolstofloze energiedrager die mogelijk een hoofdrol gaat spelen in de toekomstige hernieuwbare energietechnologie. Een nadeel van waterstof is dat het gasvormig en zeer explosief is, terwijl de huidige energie-infrastructuur is ingericht op vloeistoffen.

Voor de productie van koolstofhoudende brandstoffen door kunstmatige fotosynthese wordt niet gestreefd naar complexe moleculen zoals koolhydraten maar naar eenvoudiger moleculen zoals methaan, methanol en koolstofmonoxide. Vergeleken met de productie van waterstof zijn de processen voor het maken van op koolstof gebaseerde brandstoffen complexer omdat vaak meer dan vier elektronen en protonen en meer dan acht fotonen een rol spelen in de reactie. Het opslaan van energie in koolstofhoudende brandstoffen is wetenschappelijk een grote uitdaging. Groot

De productie van waterstof door water te splitsen met behulp van zonlicht



© Royal Society of Chemistry

www.rsc.org/solar-fuels

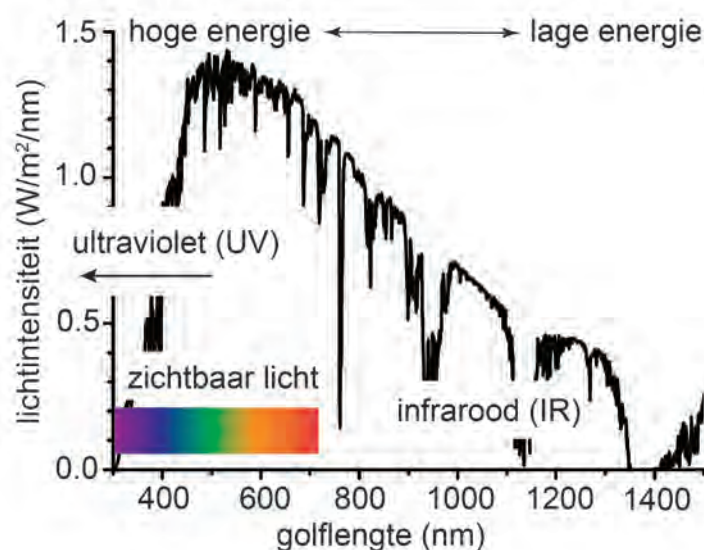
Figuur 4: De productie van waterstof door het splitsen van water met zonlicht. Bron: Royal Society of Chemistry.

voordeel van koolstofhoudende brandstoffen is dat ze vaak vloeibaar zijn. Daarmee zijn ze gemakkelijker te integreren in de huidige energie-infrastructuur.

Fotosynthese is een complex proces waarvan meerdere belangrijke details nog niet opgehelderd zijn. Een aantal natuurkundige en biochemische concepten speelt hierbij een grote rol. Voor een beter begrip van de onderzoeksinspanningen en de uitdagingen worden in dit hoofdstuk enkele van deze concepten wat diepgaander toegelicht.

3.2 Wat is zonlicht?

De zon geeft licht in een breed golflengtespectrum, vanaf ultraviolet via zichtbaar tot infrarood licht. Het licht bestaat uit grote aantallen lichtdeeltjes of fotonen, die elk een zekere hoeveelheid energie met zich meedragen. De hoeveelheid energie is afhankelijk van de golflengte ofwel de kleur van het licht. Ultraviolette fotonen dragen meer energie dan infrarode fotonen (zie figuur 5).



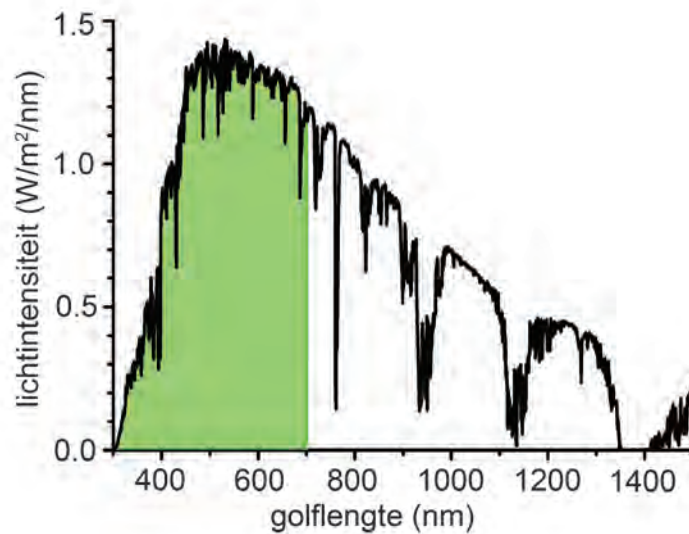
Figuur 5: Het zonnenspectrum. De zwarte lijn laat het zogeheten AM1.5-spectrum, zien. Dit is de intensiteit van het zonlicht dat door de schuine inval op aarde en een luchtdikte van 1.5 maal de atmosfeerdikte de aarde bereikt. De golflengten van zichtbaar licht zijn aangegeven als regenboog van de verschillende kleuren. Infrarood licht is rechts daarvan weergegeven, ultraviolet licht links (dit valt ook deels buiten de grafiek). Hogere energieën, en kortere golflengten staan links, lagere energieën en langere golflengten staan rechts.

Een relevante maat voor de grote aantallen lichtdeeltjes in zonlicht is de 'mol': 1 mol fotonen komt overeen met $6,022 \cdot 10^{23}$ lichtdeeltjes. Op een vierkante meter aardoppervlak valt gemiddeld tussen de 10 en 120 mol fotonen per dag, afhankelijk van de locatie. De gemiddelde fotonenstroom per dag in Nederland over het hele spectrum is ongeveer 40 mol/m^2 .

3.3 Absorptie van zonlicht

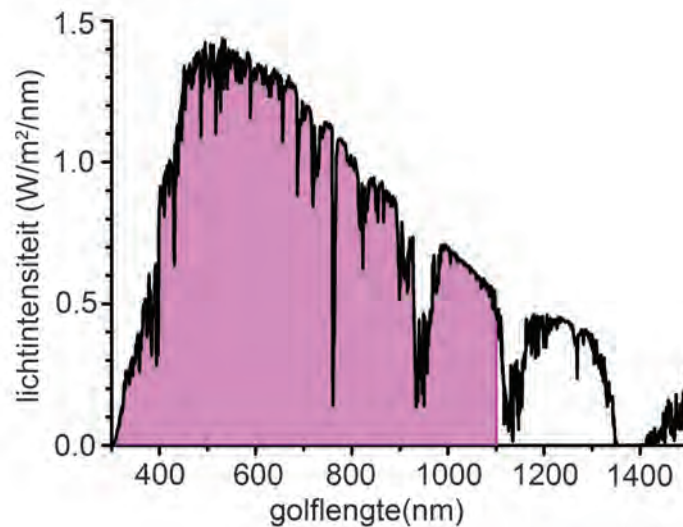
Materialen absorberen licht doorgaans alleen in een bepaald golflengtebereik en daarmee ook een bepaald energiebereik. Fotonen met een lagere energie worden niet geabsorbeerd, en bij hogere energieën gaat het energieoverschot verloren in de vorm van warmte.

In figuur 6 is te zien hoe het fotosynthesesysteem in plantenbladeren licht absorbeert met een golflengte onder 700 nanometer. Dit is het Photosynthetically Active Radiation (PAR)-gedeelte van het spectrum. Dit betekent dat planten maar de helft van de binnenkomende fotonen gebruiken. Ze gebruiken wel het zichtbare deel van het spectrum, maar niet het infrarode gedeelte.



Figuur 6: De fotosynthetisch actieve straling of photosynthetically active radiation (PAR) is het licht met golflengte van 400 tot 700 nanometer, wat organismen kunnen gebruiken voor de fotosynthese. Het maakt ongeveer 50% van het totale op aarde vallend licht uit. De lichtsom is het aantal mol fotonen vanuit dit golflengtegebied dat invalt op $1 m^2$ per dag.

Silicium zonnecellen daarentegen absorberen het licht onder 1100 nanometer, en gebruiken dus meer fotonen van het spectrum. De cut-off golflengte waarbij licht wordt geabsorbeerd bepaalt het potentiaalverschil waarmee elektronen in de ladingscheidingsprocessen worden geproduceerd. Voor de 700 nm cut-off gebruikt door fotosynthese is dit 1,8 V. In vergelijking, de 1100 nm gebruikt door silicium zonnecellen produceert elektronen van 1,1 V. Dus, hoewel silicium zonnecellen meer fotonen gebruiken van het zonlicht, produceren ze elektronen met een lagere energie.



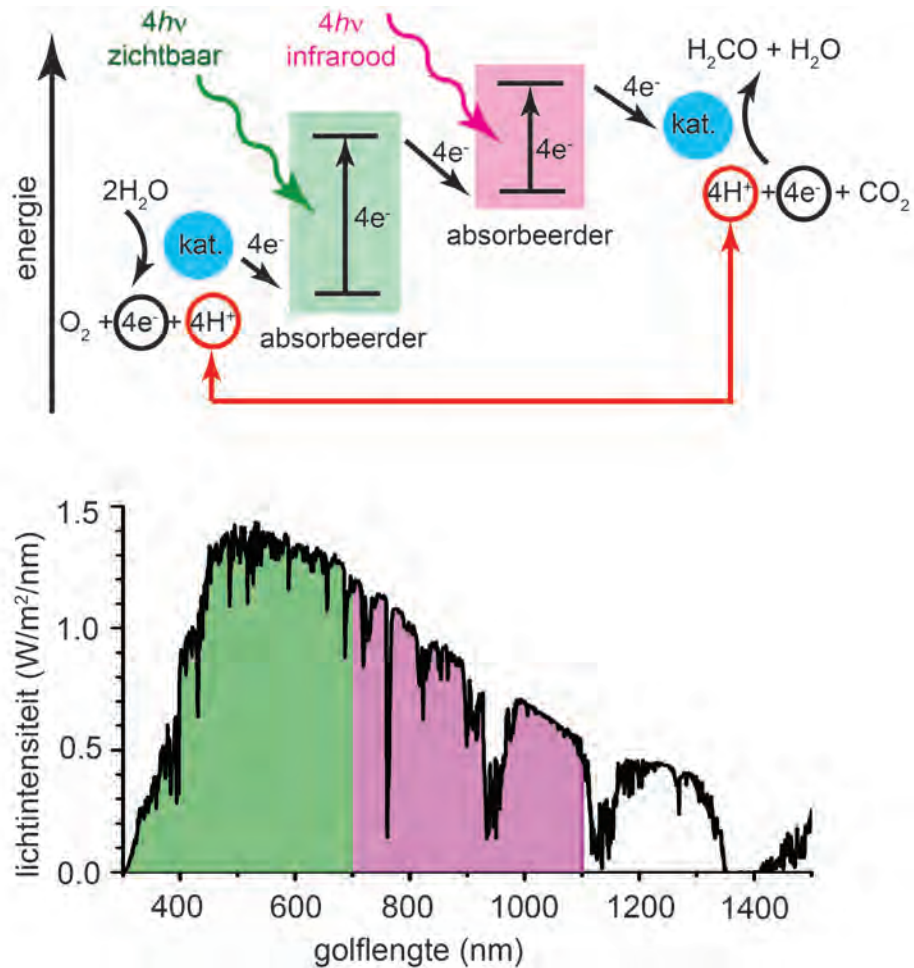
Figuur 7: Zonlicht geabsorbeerd door een zonnecel. Het paarse gedeelte van de binnenkomende fotonen in het spectrum wordt geabsorbeerd en gebruikt.

3.4 Fotosystemen in tandem

In de natuur concurreren de twee stappen die licht invangen voor de productie van brandstof met elkaar om dezelfde fotonen (zie intermezzo Fotosynthese). De rode en infrarode fotonen (met golflengtes groter dan 700 nm) blijven ongebruikt. Om optimaal gebruik te maken van zonlicht voor brandstofproductie is het beter om zo veel mogelijk fotonen in te vangen.

Dit zou bereikt kunnen worden door één van de twee fotosystemen I en II het zichtbare deel van het spectrum te laten absorberen, en het andere fotosysteem het infrarode gedeelte. Op die manier wordt het aantal geabsorbeerde fotonen en daarmee de energieconversie gemaximaliseerd. Om deze reden onderzoeken wetenschappers tandem-systemen met twee absorbeers met verschillende cutoff-golflengtes. Zo kan optimaal gebruik gemaakt worden van het ingevangen licht.

Figuur 8 geeft een schematische weergave van kunstmatige tandem-fotosynthese, samen met de licht-absorberende eigenschappen. De energieniveaus en andere chemische eigenschappen van de fotosystemen moeten zó worden gekozen dat in twee stappen de binnenkomende fotonenstroom vrijwel volledig wordt benut in de omzetting naar brandstof [6]. Dit levert het hoogste energie-rendement.



Figuur 8: Schematische weergave van een tandem-systeem voor kunstmatige fotosynthese (boven) en de benutting van de binnenkomende fotonenstroom. De tandem is in balans wanneer beide helften evenveel fotonen invangen. Een optimale benutting van het zonlicht wordt bereikt met cutoff golflengtes van rond de 700 en 1100 nanometer, zoals aangegeven in het onderste deel van de figuur.

3.5 Het energiebudget voor kunstmatige fotosynthese

Elektronen afkomstig van ingevangen licht met een golflengtebereik tot 700 nm kunnen een elektrochemisch potentiaalverschil tot 1,8 volt overbruggen; voor een golflengtebereik tot 1100 nm is dit 1,1 volt. Dit potentiaalverschil is een maat voor de energie die ze meedragen.

In een kunstmatig tandemsysteem voor fotosynthese, met twee fotosystemen die gevoelig zijn voor verschillende bereiken, zou er dus in totaal maximaal 2,9 volt te besteden zijn. (Natuurlijke fotosynthese heeft een energiebudget van 3,6 volt). Dat is het beschikbare budget om de chemische bindingen in water te verbreken en nieuwe bindingen in zuurstof en brandstof te vormen. Als het systeem waterstof produceert, moeten voor dat budget de volgende functies vervuld worden:

- Water splitsen. De standaard-redoxpotentiaal voor het splitsen van water is 1,23 volt, maar in de praktijk zal de reactie bij deze potentiaal niet verlopen. Om thermodynamische redenen is er ook 0,25 volt voor het opwekken van warmte nodig, waarmee de potentiaal op 1,48 volt uitkomt.
- Er is tenminste 0,5 volt nodig om te voorkomen dat de lichtreacties ook in omgekeerde richting plaatsvinden.
- Katalysatoren slagen er zelden in om reacties te laten verlopen bij de minimaal nodige potentiaal en hebben een overpotentiaal nodig. Het splitsen van water is een complexe reactie die in vier stappen verloopt, en de benodigde overpotentiaal voor katalysatoren is bij de huidige stand van de technologische ontwikkelingen ongeveer 0,4 volt.
- Voor de productie van waterstof is de overpotentiaal ongeveer 0,2 volt.
- De waterstofionen moeten vervoerd worden, wat ook nog 0,2 volt kost.
- Tot slot moet het waterstofgas gecomprimeerd worden om het op te kunnen slaan. Ook dit kost nog eens rond de 0,2 volt of meer, afhankelijk van de benodigde gasdruk. Voor een stand-alone systeem moet dit komen uit het beschikbare energiebudget.

Dit zijn schattingen op basis van computermodellen van systemen voor kunstmatige fotosynthese. De optelsom van deze potentialen (2,98 volt) laat zien dat het erg lastig zal zijn om de reactie met 2,9 volt aan energiebudget in de praktijk uit te voeren, terwijl anderzijds uiteindelijk maar 1,23 volt wordt benut voor de daadwerkelijke opslag van energie in de chemische binding in waterstof.

Het verschil tussen beide potentiëlen is nodig om de brandstof te stabiliseren, te comprimeren, en te voorkomen dat het tandemsysteem in omgekeerde richting werkt en fotonen gaat uitzenden in plaats van opslaan. Voor koolstofhoudende brandstoffen is het nog lastiger, omdat er ongeveer 0,5 volt extra overpotentiaal aan de produktiekant nodig is om de CO₂ te reduceren, en bovendien moet de CO₂ uit de atmosfeer geconcentreerd worden. De centrale uitdaging van het kunstmatige fotosynthese-onderzoek is daarom het bewerkstelligen van een hoge efficiëntie door

synergie in het chemische proces van het opvangen van licht en het converteren naar waterstof of koolstofhoudende brandstof. Hierdoor moet het mogelijk worden om het proces toch met het beschikbare energiebudget uit te voeren.

Dit kan bereikt worden door de zonne-energie direct te concentreren en door potentiaalverliezen in de chemische conversie te benutten door de kinetiek van de reactiestappen nauwkeurig in te stellen. Directe conversie volgens dit recept zal een hoge chemische opbrengst van 80-90% omzetting mogelijk maken. Daarmee wordt tevens een hoog energie-rendement van meer dan 30% zonlicht naar waterstof gerealiseerd. Dit is de belofte van de kunstmatige fotosynthese.

3.6 De responsieve matrix

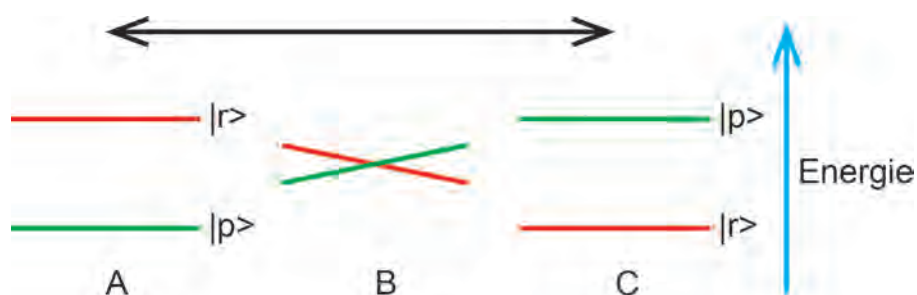
De principes van natuurlijke fotosynthese staan model voor kunstmatige fotosynthese. Eén van de succesfactoren van de natuur is de 'responsieve matrix', die met trillingen op moleculaire schaal de energie-uitwisseling met de omgeving controleert en reacties de goede kant op stuurt. In deze matrix zijn de verschillende componenten van het fotosynthesesysteem (antennemoleculen om elektromagnetische straling op te vangen (licht oogsten), ladingsscheiders, en multi-elektron-katalysatoren voor het splitsen van water en brandstofproductie) ingebed in een eiwit-omgeving die het functioneren van de afzonderlijke componenten beïnvloedt, en trillingen opwekt die voor quantummechanische instabiliteiten zorgen waardoor de gewenste chemische reacties kunnen plaatsvinden met minimale verliezen.

Zo zijn zowel de antennes als ladingsscheiders gemaakt van het groene pigment chlorofyl. Maar als chlorofyl-moleculen onderzocht worden terwijl ze hun verschillende functies uitvoeren, zijn er geen grote verschillen te zien. Dat betekent dat niet het chlorofyl zelf het verschil maakt, maar de eiwitmatrix waarin het is ingebed. Het chlorofyl past niet helemaal perfect in de matrix, en de afwijkingen van de ideale structuur zijn precies groot genoeg om ervoor te zorgen dat het chlorofyl permanent staat te trillen. Deze beweging zorgt voor tijdsafhankelijke ladingsverdelingen en energieniveaus van de afzonderlijke componenten. Onderzoek naar de precieze werking van de responsieve matrix is een *hot topic*, en er zijn in de afgelopen jaren grote vorderingen geboekt met behulp van ultrasnelle laserspectroscopie, hoge-resolutie vaste-stof-NMR en quantumchemische modellen.

Het onderliggende principe van de responsieve matrix is aangegeven in figuur 9 en geldt voor twee kwantumtoestanden die in de ruimte dicht bij elkaar zitten zodat ze kunnen koppelen, zoals twee energieniveaus in een chlorofyl-oligomeer of in een katalysatorcomplex. Als één van deze toestanden bezet is en ze zijn energetisch

gescheiden dan wordt de koppeling onderdrukt en is de bezette toestand stabiel. Beide toestanden zijn dan zuivere kwantummechanische eigentoestanden (Figuur 9A).

Wanneer vanuit de omgeving trillingen worden opgewekt die ervoor zorgen dat in de tijd de energieniveaus fluctueren en elkaar regelmatig passeren, dan gebeurt er iets bijzonders wanneer de energieën vergelijkbaar zijn en de fluctuaties sneller zijn dan de responsetijd (defaseringstijd) van het kwantummechanische systeem. Dan bevindt het molecuul of de katalysator zich op een bepaald tijdstip in een pure kwantum toestand die geen eigentoestand is, vanwege de ontarding in twee toestanden die gekoppeld zijn (Figuur 9B). Dit zorgt voor kwantummechanische instabiliteit waardoor chemische conversie optreedt. De trilling van de atomen zet een complexe kwantumdraaiing van de elektronische golf functie in gang waardoor de reactant $|r\rangle$ naar de zuivere product toestand $|p\rangle$ geconverteerd wordt. De reactie is na een enkele passage zeker niet volledig, maar als de kwantum-evolutie synchroon loopt met de trilling en niet in de war raakt, dan zal iedere keer als er energiematching optreedt de chemische reactie weer een stukje verder kunnen verlopen. Het duurt daardoor allemaal wat langer maar je komt er wel en met een slim opgebouwde matrix kost het netto nauwelijks energie.



Figuur 9: Principe van de responsieve matrix voor de conversie van een kwantumchemische reactant $|r\rangle$ toestand naar de product toestand $|p\rangle$. In (A), bij de aanvang van de trilling (aangegeven met de dubbele pijl bovenin de figuur) zijn de toestanden energetisch gescheiden, bevindt het systeem zich in de toestand $|r\rangle$, en zijn zowel $|r\rangle$ als $|p\rangle$ zuivere kwantumtoestanden. Door de trilling worden de energieniveaus periodiek bij elkaar gebracht (B) waardoor ze overlappen, kwantummechanisch instabiel worden en de toestand $|p\rangle$ wordt bijgemengd in de toestand $|r\rangle$. Na een halve periode van de trilling, in paneel C, zijn de energieniveaus van $|r\rangle$ en $|p\rangle$ omgewisseld. Wanneer de trilling van de atomen in de matrix synchroon loopt met het kwantumconversieproces tussen de twee niveaus zal na een aantal periodes van de trilling A-B-C-B-A een chemisch zuivere reactant $|r\rangle$ vrijwel volledig zijn omgezet naar een chemisch zuiver product $|p\rangle$.

Een van de bijzondere eigenschappen van de responsieve matrix is dat het in elkaar grijpen van de trilling en de beweging van de elektronen om de gewenste kwantumrotatie te produceren in feite vanzelf goed gaat, omdat in moleculen de beweging van de elektronen zich aanpast aan de beweging van de atomen. Dit staat bekend als het Born-Oppenheimer principe, ontdekt in 1927. Het zorgt ervoor dat de elektronenbeweging niet te snel en niet te langzaam is, maar synchroon loopt met de kwantumprocessen voor het verbreken en maken van chemische bindingen tussen de atomen. Het is de moleculaire manifestatie van wat in de biologie en andere wetenschapsgebieden het Goldilocks effect wordt genoemd, naar het Engelse sprookje uit 1837 van een meisje met blonde lokken dat tijdens een wandeling door het bos een huisje binnengaat met drie stoelen, drie bedden en drie kommen met pap. Eén van de stoelen is te groot, een ander te klein en de derde precies goed. Ze gaat dus op de derde stoel zitten. Zo kiest ze ook het bed met de meest comfortabele matras en eet ze de pap die niet te koud maar ook niet te warm is. Zo is het ook met de responsieve matrix: de structuur zorgt voor de natuurlijke selectie van een passende trilling en een vloeiende beweging van atomen en de elektronen. Daardoor opent zich een kanaal waardoor chemische reacties kunnen plaatsvinden door kwantum-evolutie van de $|p\rangle$ naar de $|r\rangle$. De responsieve matrix selecteert het kwantumproces met de beste efficiëntie: niet te eenvoudig, niet te ingewikkeld, en passend bij het reactiekanaal.

Eén van de functies van de matrix is het direct injecteren van elektrische lading vanuit het optisch actieve chlorofyl naar een geschakelde mangaan-oxide-katalysator die water splitst, zonder tussenkomst van een elektrische geleider. Zonder deze functie zouden de elektrische ladingen zich verspreiden, waarna ze opnieuw geconcentreerd moeten worden, met extra potentiaal- en efficiëntie verlies tot gevolg. Verder stabiliseert en stuurt de matrix het katalysatorcentrum. Bovendien vertraagt de responsieve matrix de fotosynthesereactie om synergie te verkrijgen tussen de ladingsscheiding, katalyse en warmteafgifte. Als de chemische binding tussen zuurstofatomen zich vormt voordat het zuurstofgas vrijkomt, wordt de vrijkomende warmte optimaal benut. Als de binding daarentegen te vroeg gevormd wordt, moet er opnieuw warmte gegenereerd worden om het zuurstofgas vrij te maken, waardoor de efficiëntie ook vermindert. Ofwel: het inbedden van de componenten in een responsieve matrix maakt het mogelijk om een zelf-assemblerend, zelf-reparerend en zeer energie-efficiënt fotosynthesesysteem te maken uit een beperkt palet aan materialen.

Dankzij de eiwitmatrix, waarin de actieve elementen zijn ingebed, worden in de natuurlijke fotosynthese verliezen voor de eerste drie punten in sectie 3.5 gecombineerd, en worden ze met dezelfde overpotentiaal gecompenseerd. Dit is een

slimme truc van de natuur, door de mens nog niet helemaal begrepen, om synergie in het conversieproces van zonlicht naar brandstof te verkrijgen. Onderzoekers denken nu dat het mogelijk is om de synergiewinst uit de natuur na te bootsen in een kunstmatig systeem, ook gebaseerd op een 'responsieve matrix'.

3.7 Methoden voor kunstmatige fotosynthese

Er zijn verschillende methoden denkbaar voor een compleet kunstmatig fotosynthesesysteem waarbij de vier basisstappen van licht oogsten, ladingsscheiding, watersplitsen en brandstofproductie zijn ingebed. Een hoofdindeling is te geven aan de hand van de te gebruiken materialen: moleculair, anorganisch, moleculair-anorganische hybride en semi-synthetisch.

3.7.1 Moleculaire systemen

De natuur is vaak de inspiratie voor de ontwikkeling van moleculaire katalysatoren. Onderzoek naar energie-omzetting en -opslag in efficiënte natuurlijke systemen biedt mogelijkheden om de katalyserende reactie van enzymen na te bootsen.

Volledig organisch moleculaire systemen zijn moeilijk te ontwikkelen maar hebben een aantal voordelen. Eén daarvan is een modulaire aanpak. Individuele onderdelen voor het oogsten van licht, ladingsscheiding, wateroxidatie en brandstofproductie kunnen onafhankelijk van elkaar worden onderzocht om de prestaties te optimaliseren, voordat ze geïntegreerd worden in een compleet systeem.

Organische moleculen hebben bovendien een goed gedefinieerde chemische structuur die gevarieerd kan worden om een gegeven eigenschap te verbeteren. Ze zijn ook goed te onderzoeken met verschillende analytische technieken die zowel structurele als kinetische informatie opleveren, zodat de processen in detail gevolgd kunnen worden.

Deze moleculaire assemblage-aanpak is elegant, maar zonder een strategie voor het spontaan assembleren van het complex vereisen ze veel organische synthese [7]. Daarnaast hebben de meeste organische moleculen de neiging om te degraderen onder langdurige blootstelling aan zonlicht. Met meer begrip van responsieve matrices, die de reactiviteit van moleculen kunnen sturen en zichzelf kunnen assembleren en repareren, zou deze moleculaire aanpak succes kunnen hebben.

3.7.2 *Anorganische systemen*

Fotovoltaïsche cellen (gemaakt van halfgeleiders) kunnen zonlicht absorberen en elektrische ladingen scheiden. Daarmee lijken halfgeleiders natuurlijke kandidaten voor kunstmatige fotosynthese. Halfgeleiders met de juiste elektronische

eigenschappen kunnen genoeg elektrochemische potentiaal leveren voor het splitsen van water en de productie van brandstof aan het oppervlak. Halfgeleidermaterialen zijn ook stabiel onder langdurige blootstelling aan zonlicht. Maar veel halfgeleidermaterialen met de juiste elektronische eigenschappen om water te splitsen absorberen alleen ultraviolet licht, dat slechts een klein gedeelte uitmaakt van het zonlichtspectrum, of ze hebben meer dan twee fotonen per elektron nodig als ze het hele spectrum absorberen. Bovendien zijn halfgeleidermaterialen star, wat het moeilijk maakt om trillingen op te wekken voor het sturen van reacties.

Ondanks de aantrekkelijke eenvoud van het concept dat één materiaal alle taken uitvoert van absorptie en ladingsscheiding tot katalyse, is een dergelijk materiaal tot nog toe niet gevonden [7]. Nanotechnologie zou het mogelijk kunnen maken om de verschillende functies door specifieke nanostructuren te laten vervullen.

3.7.3 *Moleculair-anorganische hybriden*

Een aansprekende oplossing is om de beste eigenschappen van organische en anorganische materialen te combineren. Een halfgeleider of een organisch kleurstofmolecuul op een halfgeleideroppervlak absorbeert het licht, de ladingsscheiding geschiedt binnen de halfgeleider, en de lading wordt direct geïnjecteerd in geoptimaliseerde moleculaire katalysatoren verbonden aan het oppervlak. Dit is een veelbelovende aanpak die een aantal experimentele ontwerpen heeft opgeleverd. Tot nog toe zijn die echter te duur of te weinig efficiënt om op te schalen naar een commercieel niveau.

3.7.4 *Semi-synthetische systemen*

Een interessante nieuwe aanpak is een hybride van biologische en kunstmatige componenten. Een biologische component die licht oogst en water splitst kan aangepast worden met chemie of synthetische biologie en zou gebruikt kunnen worden in een geschikte ondersteunende structuur of scaffold. Dit complex wordt vervolgens verbonden met een waterstof producerend enzym of een katalysator, ook geoptimaliseerd met chemische of biochemische synthese. Ook kunnen chlorofylmoleculen gemodificeerd worden en gecombineerd tot semi-kunstmatige componenten. Het voordeel hiervan is dat de biologische componenten zeer efficiënt kunnen werken (de natuur doet al drie miljard jaar aan fotosynthese).

Deze aanpak staat nog in de kinderschoenen, dus het is nog niet zeker of biologische componenten met chemische aanpassingen robuust genoeg gemaakt kunnen worden buiten hun natuurlijke omgeving, en of ze gewonnen kunnen worden op een commercieel haalbare manier. Maar ook als deze aanpak nooit commercieel haalbare systemen oplevert, kan de opgedane kennis zeer waardevol zijn.

4 Onderzoek en perspectieven

4.1 Eisen aan kunstmatige fotosynthese

In het vorige hoofdstuk zijn verschillende potentiële systemen voor kunstmatige fotosynthese geïntroduceerd. Een aantal systemen staat nog in de kinderschoenen, maar op een aantal punten is al forse voortuitgang geboekt (zie ook paragraaf 4.2). In het algemeen geldt dat voor toepassing van kunstmatige fotosynthese als bron van duurzame energie de ontwikkelde systemen efficiënt, robuust en kosteneffectief moeten zijn. Een aantal bestaande systemen voldoet aan twee van deze voorwaarden, maar tot nu toe is het niet mogelijk gebleken om alle drie eisen te vervullen.

4.1.1 *Efficiënt*

Een tandemsysteem, waarbij twee verschillende golflengtes kunnen worden ingezet, gebruikt ingevangen fotonen optimaal. Het drijft watersplitsing en brandstofproductie aan met twee fotonen per elektron. Eén van de uitdagingen is om te voorkomen dat het gescheiden waterstof-ion en het elektron weer met elkaar recombineren. De natuur doet dit met een maximale opbrengst of quantumefficiëntie van meer dan 90 % bij lage licht-intensiteiten. Hoe hoger de opbrengst, hoe minder materialen en oppervlak er nodig zijn voor de chemische omzetting van zonlicht naar brandstof. Hoewel in de laatste generatie zonnecellen ook een hoge quantumefficiëntie gehaald wordt, is er op het gebied van kunstmatige fotosynthese-systemen nog veel ruimte voor verbetering. Op dit moment bestaan er slechts enkele dure systemen die werken met een quantumefficiëntie van meer dan 10 procent.

4.1.2 *Robuust*

Een kunstmatig fotosynthesesysteem zal robuust moeten zijn zodat het over de gehele levensduur veel energie kan omzetten. Deze energie moet veel meer zijn dan de energie die nodig is om het systeem te produceren en te onderhouden. Dit is een forse uitdaging omdat veel materialen gevoelig zijn voor afbraak door blootstelling aan zonlicht.

Er zijn twee mogelijke oplossingen: één daarvan is om systemen te maken van zeer robuuste materialen, vergelijkbaar met halfgeleiders in zonnecellen. De andere oplossing is om een systeem te ontwerpen dat zichzelf kan regenereren als het uiteen valt. In de natuur worden essentiële componenten van fotosystemen in planten regelmatig vervangen, en er zijn ook experimentele systemen die deze regeneratie nabootsen. De zelf-reparerende aanpak heeft het voordeel dat het systeem zich in potentie ook zelf zou kunnen assembleren, waarmee het systeem eenvoudiger wordt en gemakkelijker om te maken.

4.1.3 *Kosteneffectief*

Een kunstmatig fotosynthesesysteem moet kosteneffectief zijn om commercieel haalbaar te zijn. Kunstmatige fotosynthese technologie moet kunnen concurreren met andere technologieën voor de productie van waterstof. Dit betekent dat er zo weinig mogelijk materiaal nodig moet zijn om het te bouwen, en dat het gebruik van zeldzame en dure materialen vermeden moet worden.

Een recent rapport van het Duitse Energieonderzoekcentrum in Jülich bij Aken geeft verwachte kosten voor de productie van waterstof van € 2,60-3,30 per kg en € 4,40 per kg bij de pomp voor grootschalige productie van hernieuwbare waterstof (400 kg/dag) met elektrolyse technologieën [8]. Dit komt overeen met de door de Amerikaanse NREL geprojecteerde waterstof kosten van \$ 3,10 - \$ 3,70 per kg [9].

Met het oog op zo laag mogelijke productiekosten verrichten BioSolar Cells participanten onderzoek naar kunstmatige fotosynthese-systemen die op locatie kunnen worden gemaakt van kunststof met behulp van 3D-printing technologie.

4.2 **Onderzoek naar kunstmatige fotosynthese**

Onderzoek naar kunstmatige fotosynthese is zeer interdisciplinair. De uitdagingen zijn natuurkundig, chemisch, biologisch en technisch van aard. Kennis uit chemische deelgebieden zoals fotochemie, elektrochemie, materiaalchemie, katalyse, organische chemie en chemische biologie zijn van groot belang.

4.2.1 *Onderzoek in Nederland: BioSolar Cells*

Het belangrijkste onderzoeksinitiatief naar zonnebrandstoffen in Nederland is het BioSolar Cells-programma. Dit publiek-private partnerschap is in 2010 begonnen en wordt gefinancierd door FOM/ALW/NWO, het Nederlandse ministerie van Economische Zaken, een groot aantal bedrijven en een aantal Nederlandse universiteiten en onderzoeksinstituten.

Het BioSolar Cells-programma heeft drie thema's: kunstmatige fotosynthese, fotosynthese in celsystemen en fotosynthese in planten. De drie thema's worden ondersteund door een vierde thema: onderwijs en maatschappelijk debat. Hierbij worden onderwijsmodules ontwikkeld om toekomstige onderzoekers, beleidsmakers en bedrijven te inspireren en te voorzien van kennis. Omdat deze uitgave over kunstmatige fotosynthese gaat, wordt alleen het onderzoek naar kunstmatige fotosynthese hier beschreven. Informatie over ander onderzoek binnen BioSolar Cells en het onderwijs is te vinden op www.biosolarcells.nl.

Ondanks dat vele wetenschappers over de hele wereld onderzoek doen naar een efficiënte, duurzame en kosteneffectieve manier van kunstmatige fotosynthese is er nog geen enkel systeem dat al geschikt is voor een werkelijke toepassing in de maatschappij. Daarom wordt binnen BioSolar Cells het probleem breed aangepakt en wordt er onderzoek gedaan naar de verschillende methoden die zijn beschreven in paragraaf 3.7.

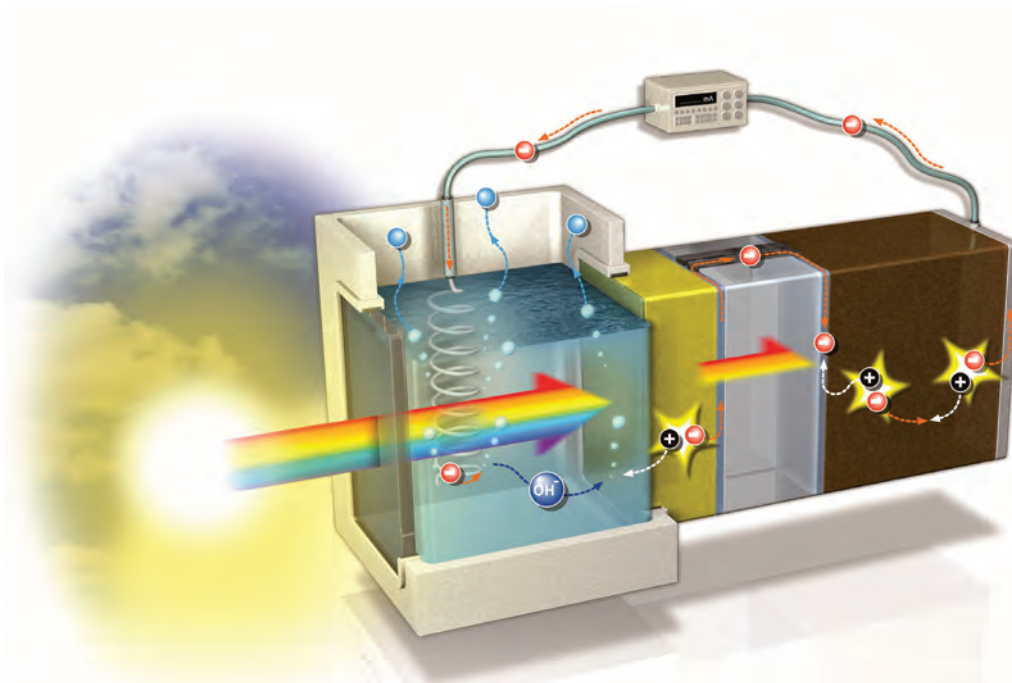
Moleculaire systemen

Zowel voor de wateroxidatie als voor de waterstofionreductie zijn al verschillende moleculaire katalysatoren ontwikkeld, waarvan enkele zelfs geen zeldzame metalen bevatten. Deze moeten nu zodanig worden aangepast dat alle vereisten die nodig zijn voor een kunstmatig fotosynthese systeem worden behaald, denk hierbij vooral aan de reactiesnelheid en de duurzaamheid van de katalysatoren. Deze moeten, net als in een auto, jarenlang hun werk kunnen doen. Naast de katalysatoren zijn er ook al enkele moleculaire kleurstofmoleculen gevonden die zeer geschikt zijn om het zonlicht in te vangen. In oplossing is zo'n kleurstofmolecuul al met succes getest in samenwerking met een moleculaire wateroxidatie katalysator. Door het schijnen van licht op een oplossing van deze moleculen in water ontstond spontaan zuurstof. Vervolgens is het nodig om deze moleculen aan een oppervlak te verankeren om de bruikbaarheid en efficiëntie te verbeteren.

Anorganische systemen

Een ander deel van het programma bestaat uit het fabriceren van speciale halfgeleiders. Door op nanoschaal de halfgeleider te bewerken kan bijvoorbeeld de oppervlakte vergroot worden, wat het mogelijk maakt om meer katalysator te binden. Ook kan de ladingssplitsing beter verlopen door de afstanden precies op elkaar af te stemmen, zodat de weg die de elektronen binnen het materiaal moeten afleggen optimaal is.

Er zijn verscheidene nanomaterialen gemaakt en op dit moment worden hier nu katalysatoren aan gekoppeld om ze geschikt te maken voor het splitsen van water. Met speciaal behandeld bismutvanadaat, een verfpigment dat licht kan opvangen en erg goed lading kan scheiden, is in combinatie met een kleine zonnecel, platina en een kobalt-fosfaat katalysator [10] een eerste zonnebrandstofcel gemaakt. Dit apparaat genereert waterstof uit water gedreven door licht met een efficiëntie van rond de 5%. Dit werk is onlangs gepubliceerd in het vooraanstaande wetenschappelijke tijdschrift Nature Communications [11].



Figuur 10: BioSolar Cells wetenschappers werken aan wetenschappelijke doorbraken. Een schematisch diagram van een kunstmatig blad dat zonlicht omzet naar waterstof met een rendement van ongeveer 5%.

Moleculair-anorganische hybriden

Om tot een beter werkend systeem te komen wordt er volop samengewerkt tussen de verschillende onderzoeksgebieden om de verschillende componenten met elkaar te combineren. Zo worden moleculaire katalysatoren aan anorganische lichtactieve halfgeleider oppervlakken gekoppeld met als doel de katalytische reacties te versnellen.

Semi-synthetische systemen

Ook aan een biohybride systeem wordt gewerkt. In dit systeem zorgt een enzym ervoor dat CO_2 uit de lucht kan worden omgezet in methanol. Wanneer deze reactie ook met licht kan worden aangedreven is dit een directe manier om een koolstofhoudende brandstof te maken met behulp van kunstmatige fotosynthese.

Om de experimentele data te verifiëren en de werking van de systemen te begrijpen speelt het spectroscopisch en theoretisch onderzoek een belangrijke rol. De moleculen en materialen worden letterlijk en figuurlijk op verschillende manieren belicht om

zodoende informatie te krijgen over hun structuur en hun werking, als losse component of juist in samenwerking met andere componenten. Computerberekeningen geven informatie over hoe de katalytische reacties plaatsvinden door koppeling van moleculaire vibraties en de beweging van elektronen, en welke energie hiervoor nodig is, zodat er bepaalde aanpassingen gedaan kunnen worden aan de componenten om het geheel beter te laten werken. Uiteindelijk zal dit in de nabije toekomst moeten leiden tot tenminste twee kunstmatige bladeren die zonlicht gebruiken om water te splitsen in zuurstof en waterstof, natuurlijk met een zo hoog mogelijke efficiëntie en robuustheid en met zo laag mogelijke kosten.

4.2.2 *Onderzoek in Europa*

In het Europese Zevende Kaderprogramma (FP7) zijn verschillende onderzoeksprojecten naar zon-aangedreven waterstofproductie via watersplitsing afgerond, zoals SOLHYDROMICS [12], SOLAR-H2 [13], NANOPEC [14] en H2OSPLIT [15]. De European Science Foundation (ESF) staat op het punt om het EuroSolarFuels Eurocores-programma af te ronden [16]. Dit is het eerste samenhangende fundamentele onderzoeksinitiatief gericht op zonnebrandstoffen, gefinancierd door wetenschappelijke organisaties in de lidstaten.

De European Energy Research Alliance heeft het Joint Programme Advanced Materials & Processes for Energy Applications (AMPEA) gelanceerd om fundamenteel onderzoek naar nieuwe, complexe en nanogestructureerde materialen te bevorderen. Kunstmatige fotosynthese is het eerste energie-onderzoeks-deelgebied dat binnen AMPEA werd opgezet [17]. Het gezamenlijke programma werd eind 2011 gelanceerd en tot nu toe doen meer dan veertig Europese wetenschappelijke instituten mee.

4.2.3 *Onderzoek in de VS*

In 2010 stelde het Amerikaanse Department of Energy (DOE) de Energy Innovation Hubs in en werd het Joint Center for Artificial Photosynthesis (JCAP) opgericht door het California Institute of Technology en het Lawrence Berkeley National Laboratory in Californië [18]. In 2001 werd het Solar Fuels Institute (SOFI) gelanceerd, gelieerd aan Northwestern University [19]. Het SOFI is een consortium van universiteiten, overheidslaboratoria en bedrijven met als gezamenlijk doel om binnen tien jaar een vloeibare zonnebrandstof te ontwikkelen en te commercialiseren.

4.2.4 *Onderzoek in Azië*

Er lopen ambitieuze onderzoeksprogramma's in Zuid-Korea, China en Japan. Het Korean Centre for Artificial Photosynthesis (KCAP) werd in 2009 opgericht door de Universiteit van Sogang [20]. Dit centrum heeft samenwerkingsovereenkomsten met een aantal onderzoeksinstituten en bedrijven.

China heeft onlangs het Institute for Clean Energy opgericht als onderdeel van het Chinese Academy Institute of Chemical Physics [21]. In 2007 lanceerde de Japanse regering het World Premier International Research Centre Initiative. Het meest recente initiatief is de oprichting van het International Institute for Carbon-neutral Energy Research in Kyushu [22].

Japanse autofabrikanten zijn ook betrokken bij onderzoek naar en ontwikkeling van zonnebrandstoffen. Er loopt een onderzoeksprogramma naar kunstmatige fotosynthese bij Toyota Central R&D Labs [23], en Honda is eind maart 2012 in de prefectuur Saitama begonnen met de bouw van een tweede station dat waterstof maakt uit zonlicht en water [24].

5 De bijdrage van zonnebrandstoffen aan onze toekomstige energievoorziening

5.1 Inleiding

De technologie om zonnebrandstoffen te maken bevindt zich nog in de laboratoriumfase en er is nog een lange weg te gaan voordat er commerciële toepassingen zullen zijn. Desalniettemin, zonnebrandstoffen hebben de potentie om een aantrekkelijk en duurzaam alternatief te worden voor fossiele brandstoffen. Bovendien kunnen zonnebrandstoffen bijdragen aan de transformatie van de gehele energie-infrastructuur. In dit hoofdstuk wordt beschreven op welke wijze zonnebrandstoffen in de toekomst kunnen bijdragen aan onze energievoorziening.

5.2 Energieopslag en -transport

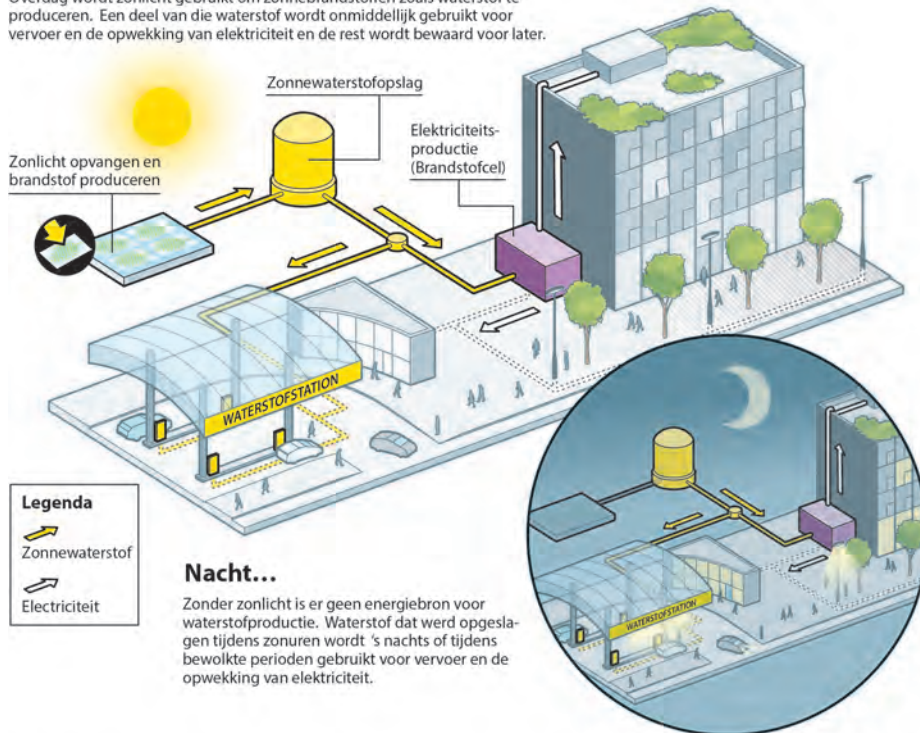
Net als wind is de zon geen constante energiebron. Soms schijnt de zon, soms is het bewolkt, en gedurende de nacht kunnen we geen zonne-energie vastleggen. Zolang het aandeel van zonne-energie in het totale energieverbruik gering is (0.13% in 2013 in Nederland [25]) kan het verschil tussen de vraag naar energie en het wisselend aanbod uit deze bronnen worden opgevangen met behulp van conventionele energiecentrales. Willen we echter dat zonne-energie een wezenlijk bestanddeel gaat uitmaken van de energiemix, dan moeten er andere oplossingen worden gevonden om het wisselend aanbod in zonne-energie op te vangen. Om er voor te zorgen dat energie ook beschikbaar is wanneer de zon niet of nauwelijks schijnt, is er nieuwe technologie nodig voor opslag en transport van zonne-energie.

Bij de productie van zonnebrandstoffen wordt zonne-energie direct opgeslagen in de vorm van chemische verbindingen die goed zijn te transporteren via pijpleidingen, over de weg, via het spoor en over water. Zonnebrandstof kan ook worden gecombineerd met brandstofcellen waarin waterstof met zuurstof wordt omgezet in elektriciteit en warmte. Daarmee is het mogelijk om gebouwen en kleine gemeenschappen van energie te voorzien. Het concept van de productie en opslag van zonnebrandstoffen is schematisch weergegeven in figuur 11.

Zonne-energie dag en nacht

Dag...

Overdag wordt zonlicht gebruikt om zonnebrandstoffen zoals waterstof te produceren. Een deel van die waterstof wordt onmiddellijk gebruikt voor vervoer en de opwekking van elektriciteit en de rest wordt bewaard voor later.



© Royal Society of Chemistry

www.rsc.org/solar-fuels

Figuur 11: Dag en nacht beschikken over zonne-energie. Bron: Royal Society of Chemistry.

Een voorbeeld van dit concept is het demonstratieproject EnTranCe in Groningen, waar in een testopstelling voor toekomstige energiesystemen negen brandstofcellen zijn geïnstalleerd [26]. Op dit moment wordt daarbij nog gebruik gemaakt van aardgas, een fossiele brandstof, maar in de toekomst zou het systeem ook kunnen draaien op waterstof dat verkregen is uit zonne-energie.

5.3 Nieuwe business modellen voor energieopwekking

Op steeds meer daken van Europese huizen liggen tegenwoordig zonnepanelen waarmee de eigenaren (deels) hun eigen stroom opwekken. Wie een groot oppervlak aan zonnepanelen heeft kan zelfs stroom leveren aan het elektriciteitsnet en daar geld

mee verdienen; de consument gaat energie verkopen en wordt een producerende consument, een zogenaamde prosumert. Maar elektriciteit is niet gemakkelijk op te slaan en daarom zijn de mogelijkheden voor consumenten om echt prosumert te worden beperkt. Kunstmatige fotosynthese-systemen kennen dit probleem niet omdat er geen elektriciteit maar brandstof wordt geproduceerd die kan worden opgeslagen en waarmee de energie dus dag en nacht beschikbaar is. Eigenaren kunnen zo veel flexibeler met de opgewekte energie omgaan en kunnen beter inspelen op vraag naar en aanbod van brandstof.

De kosten voor de solar fuels kunnen dalen wanneer lokale producenten hun krachten gaan bundelen om hun belangen te beschermen [27], en om de distributie van hun energie-overschotten te organiseren [28]. Dit kan leiden tot een verandering in de rol van energiebedrijven: van energieproductie tot distributeurs van energie en ontzorgers van de prosumerten.

Kunstmatige fotosynthese heeft daarnaast nog het grote voordeel dat zonne-energie relatief gelijk is verdeeld over de aarde, in tegenstelling tot fossiele grondstoffen. Als kunstmatige fotosynthese wereldwijd wordt toegepast, hebben ook olie-arme landen toegang tot de benodigde energie om de levensstandaard te verhogen.

5.4 Hernieuwbare transportbrandstoffen

Wereldwijd wordt meer dan 60% van de beschikbare olie gebruikt voor transport [29]. Voor Europa geldt dat ongeveer een derde van het energiegebruik aan transport wordt besteedt [30]. Met onder andere de Hernieuwbare Energie Richtlijn uit 2009 (RED, 2009/28/EU) heeft de Europese Unie zich ten doel gesteld om in 2020 een vijfde van de energieconsumptie uit hernieuwbare bronnen te halen. Voor de transportsector is deze doelstelling vertaald in een strategie voor alternatieve brandstoffen [31] en een voorstel voor een Richtlijn betreffende de uitrol van infrastructuur voor alternatieve brandstoffen [32]. Deze strategie is gericht op alternatieven voor olie met een lage CO₂-uitstoot, bestaande uit een mix van LPG, aardgas, elektriciteit, vloeibare biobrandstoffen en waterstof. Hoewel zonnebrandstoffen nog niet in deze beleidsdocumenten worden genoemd, zouden ze wel goed passen in een duurzame energiemix voor transport. Zonnebrandstoffen zijn namelijk niet alleen goed te gebruiken voor de aandrijving van motoren in lichte voertuigen, zoals personenauto's, maar ook in de lucht- en scheepvaart, waar het lastiger is om gebruik te maken van bijvoorbeeld elektrische energie.

Waterstof als zonnebrandstof kan gebruikt worden voor de aandrijving van waterstofauto's. In April 2013 introduceerde Hyundai de eerste waterstof-aangedreven

auto in Nederland (de ix35). Deze auto beschikt over een elektromotor en een brandstofcel die waterstof en zuurstof omzet in water en elektriciteit. Verschillende andere autofabrikanten hebben een beperkt aantal waterstofauto's op de markt gebracht, zoals de FCX Clarity van Honda en de Hydrogen 7 van BMW (met verbrandingsmotor). General Motors, Daimler Ford, Nissan en Toyota werken nog aan de ontwikkeling van betaalbare auto's met brandstofcellen.

Momenteel wordt de waterstof die wordt gebruikt in brandstofcellen geproduceerd met een energie-intensief proces. Eén van de grote uitdagingen voor de waterstofauto is dan ook het vinden van alternatieven voor de productie van waterstof. Zou dat met zonlicht kunnen? Gemiddeld vallen er 10 tot 120 mol fotonen per vierkant meter per dag op het aardoppervlak. Is dat genoeg om een auto van te rijden? Eerder lieten we zien dat er 4 mol fotonen nodig zijn om 1 mol waterstof te maken. Dat betekent dat er maximaal 2,5 tot 30 mol waterstof per vierkante meter per dag te maken is, ofwel 5 tot 60 gram. De Honda Clarity bijvoorbeeld heeft ongeveer 500 gram waterstof per dag nodig [33, 34]. Dat betekent dat in zonnrijke locaties ongeveer 10 tot 20 vierkante meter aan kunstmatige fotosynthese genoeg is om de auto van brandstof te voorzien: ongeveer het oppervlak van het dak van een garage.

Daarnaast zijn er weliswaar nog andere uitdagingen, zoals het opzetten van een distributienetwerk voor waterstof, de veilige opslag van waterstof en verbetering van de brandstofceltechnologie. Het produceren van waterstof met behulp van zonlicht zou in elk geval een grote stap vooruit betekenen voor het gebruik van waterstof voor vervoersdoeleinden.

5.5 Gebruik en recycling van CO₂

De toenemende uitstoot van CO₂ die vrijkomt bij de verbranding van fossiele brandstoffen draagt bij aan klimaatverandering. Eén van de oplossingen voor dit probleem is de opslag van CO₂, en er zijn al verschillende voorstellen gedaan voor het afvangen en ondergronds opslaan van CO₂. Opslag van CO₂ is echter een grote technologische uitdaging, en door CO₂ niet te beschouwen als afval maar als grondstof voor hernieuwbare brandstof wordt een grote stap vooruit gemaakt.

In IJsland is al een eerste installatie gebouwd waarmee CO₂ uit de stoom van geothermische energiecentrales wordt gebruikt om methanol te produceren. Volgens een recent overzicht door een groep Britse chemici is het grootste obstakel om industriële processen te baseren op CO₂ 'de grote hoeveelheid energie die nodig is', ofwel de hoge potentiaal, om dit molecuul te reduceren. Onderzoeksgroepen in onder andere Duitsland en Nederland werken aan technologieën om de energie-efficiëntie

van het proces te verhogen. Zonlicht zou wellicht de ideale energiebron zijn om CO₂ te reduceren en zo koolstofhoudende brandstoffen te maken (zie ook figuur 2 op blz. 12). We hebben al gezien dat in Nederland gemiddeld 40 mol fotonen invalt per vierkante meter oppervlak per dag. Verder hebben we laten zien dat in een (kunstmatige) fotosynthesereactie CO₂ kan worden omgezet met 2 fotonen per elektron. De onderstaande tabel geeft aan hoeveel ton CO₂ potentieel kan worden omgezet per km² per dag voor verschillende CO₂-conversie reacties, in vergelijking met waterstof. Als opties voor koolstofhoudende brandstoffen worden genoemd mierenzuur, syngas (stadsgas), formaline, methanol en methaan (aardgas).

Reactie	Redox potentiaal bij pH 7 (V)	CO ₂ conversie potentieel (ton per km ² per dag)	Brandstofproductie potentieel (ton per km ² per dag)
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	-0.4	-	20
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.61	440	460
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.53	440	280
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.48	220	150
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38	147	107
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.24	110	40

5.6 Productie van brandstof zonder te concurreren met voedselproductie

Op de korte termijn wordt het gebruik van biobrandstoffen gezien als een van de belangrijkste mogelijkheden om invulling te geven aan het Europese beleid voor hernieuwbare transportbrandstoffen. Dit beleid staat echter ter discussie vanwege de rol van de 'eerste generatie biobrandstoffen' die worden gemaakt uit landbouwproducten als suiker, zetmeel en plantaardige olie. Hiervoor wordt gebruik gemaakt van landbouwareaal en gewassen die ook gebruikt kunnen worden voor de productie van voedsel². Daarom wordt in de EU strategie voor alternatieve brandstoffen een lans gebroken voor ondersteuning van de 'tweede generatie' biobrandstoffen op basis van lignocellulose (niet eetbare, vezelige delen van planten),

² Een overzicht van een aantal elementen uit dit food versus fuel debat is te vinden op <http://www.biosolarcells.nl/maatschappij/food-versus-fuel.html>

organisch afval, algen en micro-organismen, die niet concurreren met de productie van voedsel. De honger naar brandstof is echter enorm in vergelijking met de landbouwproductie, en er is veel vraag naar grondstoffen uit de landbouw, zowel voor voedsel als niet-voedsel toepassingen. Een nieuwe bron van brandstoffen die geen beslag legt op landbouwgronden is daarom zeer waardevol.

6 Conclusies

Technologie voor het omzetten van zonne-energie naar brandstof kan bijdragen aan het sluitend maken van kringlopen en kan zowel op grote als op kleine schaal worden toegepast. De ontwikkelingen op het gebied van conventionele zonnepanelen hebben laten zien dat commerciële activiteiten op het gebied van hernieuwbare energie zich snel kunnen ontwikkelen zodra ze economisch levensvatbaar zijn. Nederland en de Europese Unie beschikken over de juiste wetenschappelijke en industriële infrastructuur om koploper te worden op het gebied van nieuwe technologie voor zonne-energie.

Wereldwijd werken wetenschappers en technici aan manieren om brandstoffen zoals waterstof en op koolstof gebaseerde brandstoffen te ontwikkelen op basis van water, kooldioxide en zonlicht. Dergelijke brandstoffen bieden een interessante mogelijkheid om zonne-energie op te slaan en te transporteren, waardoor we waar dan ook ter wereld en op ieder gewenst moment over zonne-energie kunnen beschikken. Zonnebrandstoffen kunnen niet alleen voorzien in onze behoefte aan duurzame transportbrandstoffen, maar kunnen ook een alternatief bieden voor de fossiele grondstoffen waarvan de industrie gebruik maakt.

Binnen het BioSolar Cells-programma wordt gewerkt aan het ontrafelen van de fundamentele grondslagen van fotosynthese, het natuurlijke proces waarmee energie uit zonlicht wordt opgevangen en vastgelegd in chemische energie in de vorm van suikers. Het streven is om aan het eind van het programma te beschikken over algen en bacteriën die in staat zijn om zonlicht rechtstreeks in brandstof om te zetten met een efficiëntie van 5%. Daarnaast moeten er twee prototypes van een kunstmatig blad zijn ontwikkeld waarmee water kan worden gesplitst in waterstof en zuurstof.

Vervolgens is het zaak om de onderzoeksresultaten te vertalen naar commercieel toepasbare systemen. De actieve betrokkenheid van 38 partners uit de industrie zal er voor moeten zorgen dat de onderzoeksresultaten uit het BioSolar Cells programma straks ook worden toegepast en een grote rol gaan spelen in de Biobased Economy, eerst en vooral in Europa, maar ook daar buiten. Een van de belangrijkste uitdagingen is het realiseren van voldoende kritische massa binnen de industrie om deze technologie verder te ontwikkelen en het bijeenbrengen van de benodigde financiële middelen om verder te bouwen op de resultaten uit de eerste vijf jaar van het onderzoek. Inmiddels zijn er moleculaire structuren die licht opvangen en water splitsen, en is er een halfgeleidersysteem dat energie uit zonlicht opslaat in waterstof met een rendement van ongeveer 5%, en systemen voor het omzetten van CO₂ zijn in

ontwikkeling. In een aantal landen heeft dit al geleid tot de volgende stap in het innovatieproces, waarbij samen met de industrie concrete toepassingen worden ontwikkeld op een schaal van rond de 100 m², in de aanloop naar een brede toepassing van kunstmatige fotosynthese.

Referenties

1. FAO, *How to feed the world in 2050*, 2009, FAO.
2. agency, I.e., *World energy outlook*, 2011, International energy agency.
3. BP, *BP statistical review of world energy 2011*, 2011, BP.
4. Cogdell, R.J., et al., *Artificial photosynthesis – solar fuels: current status and future prospects*. *Biofuels*, 2010. **1**(6): p. 861-876.
5. Ball, P. *Reinventing the leaf*. *Nature News* 1999; Available from: <http://www.nature.com/news/1999/991004/full/news991007-3.html>.
6. Blankenship, R.E., et al., *Comparing Photosynthetic and Photovoltaic Efficiencies and Recognizing the Potential for Improvement*. *Science*, 2011. **332**(6031): p. 805-809.
7. Concepcion, J.J., et al., *Chemical approaches to artificial photosynthesis*. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2012. **109**(39): p. 15560-4.
8. Bertuccioli, L., et al., *Development of Water Electrolysis in the European Union*, 2014, Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking.
9. NREL. *Hydrogen production cost analysis*. 11 November 2014]; Available from: http://www.nrel.gov/hydrogen/production_cost_analysis.html.
10. Kanan, M.W. and D.G. Nocera, *In Situ Formation of an Oxygen-Evolving Catalyst in Neutral Water Containing Phosphate and Co²⁺*. *Science*, 2008. **321**(5892): p. 1072-1075.
11. Abdi, F.F., et al., *Efficient solar water splitting by enhanced charge separation in a bismuth vanadate-silicon tandem photoelectrode*. *Nature Communications*, 2013. **4**.
12. Saracco, G., *SOLHYDROMICS*, 2013.
13. *SOLARH₂*, 2013.
14. *NANOPEC*. 8 December 2014]; Available from: <http://nanopec.epfl.ch/>.
15. *H₂OSPLIT*.
16. *EuroSolarFuels*. 8 December 2014]; Available from: <http://www.esf.org/index.php?id=6397>.
17. Thapper, A., et al., *Artificial Photosynthesis for Solar Fuels – an Evolving Research Field within AMPEA, a Joint Programme of the European Energy Research Alliance*. *Green*, 2013. **3**(1): p. 43-57.
18. *JCAP*. 8 December 2014]; Available from: <http://solarfuelshub.org/>.
19. *SOFI*. 8 December 2014]; Available from: <http://www.solar-fuels.org/>.
20. *KCAP*. 8 December 2014]; Available from: http://www.k-cap.or.kr/e_index.html.
21. *Dalian National Laboratory for Clean Energy*. 8 December 2014]; Available from: http://www.dnl.org.cn/index_en.php.
22. *International institute for carbon-neutral energy research, kyushu universtiy*. 8 December 2014]; Available from: <http://i2cner.kyushu-u.ac.jp/en/>.
23. *Toyota CRDL Succeeds in World's First Artificial Photosynthesis Using only Water and CO₂*. 8 December 2014]; Available from: http://www.japanfs.org/en/news/archives/news_id031515.html.
24. *Honda opens solar hydrogen station in Japan's Saitama Prefecture*. 8 December 2014]; Available from: <http://green.autoblog.com/2012/04/08/honda-opens-solar-hydrogen-station-in-japans-saitama-prefecture/>.
25. CBS, *Hernieuwbare Energie in Nederland 2013*, 2013.

26. *EnTranCe*. 8 December 2014]; Available from: <http://www.hanze.nl/home/Onderzoek/Kennisportal/Kenniscentra/Energie+Kennis+Centrum/Energy-academy-europe/entrance.htm>.
27. de Groot, H.J.M. *The agricultural knowledge model will change the world*. Bio Based Press 2013 8 December 2014]; Available from: <http://www.biobasedpress.eu/2013/02/the-agricultural-knowledge-model-will-change-the-world/>.
28. de Groot, H.J.M. *artificial photosynthesis is going to be the backbone of energy supply*. Bio Based Press 2013 8 December 2014]; Available from: <http://www.biobasedpress.eu/2013/01/huub-de-groot-artificial-photosynthesis-is-going-to-be-the-backbone-of-energy-supply/>.
29. Agency, I.E., *Key World Energy Statistics*, 2014, International energy agency.
30. Agency, E.E. *Final energy consumption by sector*. 8 December 2014]; Available from: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/final-energy-consumption-by-sector-5/assessment>.
31. Commission, E., *COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS Clean Power for Transport: A European alternative fuels strategy*, 2013.
32. Commission, E., *Proposal for a DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on the deployment of alternative fuels infrastructure* 2013.
33. *Honda FCX Clarity*. 8 December 2014]; Available from: http://en.wikipedia.org/wiki/Honda_FCX_Clarity.
34. *Thuis waterstof tanken*. 8 December 2014]; Available from: <http://www.waterstofautos.nl/archives/297>.
35. EurObserver, *Photovoltaic Barometer*, 2014.
36. Parisi, M.L., S. Maranghi, and R. Basosi, *The evolution of the dye sensitized solar cells from Grätzel prototype to up-scaled solar applications: A life cycle assessment approach*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014. **39**: p. 124-138.
37. Ludin, N.A., et al., *Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014. **31**: p. 386-396.
38. Janssen, R.A. and J. Nelson, *Factors limiting device efficiency in organic photovoltaics*. *Adv Mater*, 2013. **25**(13): p. 1847-58.
39. Friedman, D.J., *Progress and challenges for next-generation high-efficiency multijunction solar cells*. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2010. **14**(6): p. 131-138.
40. Luque, A., *Will we exceed 50% efficiency in photovoltaics?* *Journal of Applied Physics*, 2011. **110**(3): p. 031301.
41. *GemaSolar*. 8 December 2014]; Available from: <http://www.torresolenergy.com/TORRESOL/gemasolar-plant/en>.
42. Council, E.A.S.A., *Concentrating solar power: its potential contribution to a sustainable energy future*, European Academies Science Advisory Council.
43. *Plant-e*. 8 December 2014]; Available from: <http://plant-e.com/>.
44. microbiology, A.s.f. *Bacteria Use Hydrogen, Carbon Dioxide to Produce Electricity*. 2013 8 December 2014]; Available from: <http://www.asm.org/index.php/newsroom/92-news-room/press-releases/91683-bacteria-use-hydrogen-carbon-dioxide-to-produce-electricity>.

-
45. MacKay, D.J.C., *Sustainable Energy - without the hot air* 2009, Cambridge, UK: UIT.
 46. Zondag, H. *Zouthydraten als kachel*. 2009 [8 December 2014]; Available from: <https://http://www.ecn.nl/nl/nieuws/newsletter-nl/archief-2009/maart-april-2009/seizoensopslag-van-warmte/>.
 47. Wolkers, H., et al., *Microalgae: the green gold of the future?* Groene grondstoffen, ed. P. Harmsen and H. Bos 2011, Wageningen: Wageningen UR.
 48. Bank, W. *Electric power transmission and distribution losses (% of output)*. 2014 [8 December 2014]; Available from: <http://data.worldbank.org/indicator/EG.ELC.LOSS.ZS>.

Bijlage: Overige methoden voor omzetten zonne-energie

Voor de energiewinning uit zonlicht worden al diverse methoden toegepast. Deze methoden worden hier verder toegelicht.

1. Elektriciteit en warmte uit zonlicht

Fotovoltaïsche zonnecellen (PV)

In Nederland en in andere Europese landen wordt de technologie van de fotovoltaïsche zonnecellen het meest toegepast. In snel tempo worden zonnepanelen geïnstalleerd op daken van particuliere woningen, openbare gebouwen en bedrijfsgebouwen. Onder meer in Duitsland, Frankrijk en Italië worden zelfs complete akkers vol gelegd met zonnepanelen. Een voorbeeld is het Gabardan Solar Park in het Franse departement Landes, een zonnepark met een vermogen van 67,5 MW. Eind 2013 was er in de 27 landen van de Europese Unie een totaal opwekkingsvermogen van 79 GW geïnstalleerd. Duitsland (36 GW) en Italië (18 GW) zijn de absolute koplopers op het gebied van PV. EurObserver verwacht dat in 2030 zonnepanelen goed zullen zijn voor een opwekkingscapaciteit van 480 GW (15 % of the European Union's electricity) [35].

De huidige PV-technologie is vooral gebaseerd op het gebruik van kristallijn silicium. Daarnaast zijn er nog andere vormen van PV-technologie die worden gebruikt voor speciale toepassingen. Zo zijn er zonnecellen in de vorm van dunne films die worden gemaakt door meerdere lagen fotovoltaïsch materiaal aan te brengen op een flexibele ondergrond. Dergelijke 'dunne film PV' wordt toegepast in geavanceerde installaties die zijn geïntegreerd in gebouwen en in oplaadsystemen voor elektrische auto's. In 'dunne film PV' kan ook gebruik worden gemaakt van organische moleculen die zonlicht kunnen omzetten in elektriciteit. Deze zogeheten 'dye-sensitised solar cells' worden gemaakt met behulp van eenvoudige, conventionele printtechnieken, wat zorgt voor lage productiekosten [36, 37]. Analisten verwachten dat in 2020 de landen van de Europese Unie over een productievermogen van ruim 22GW 'dunne film PV' zullen beschikken

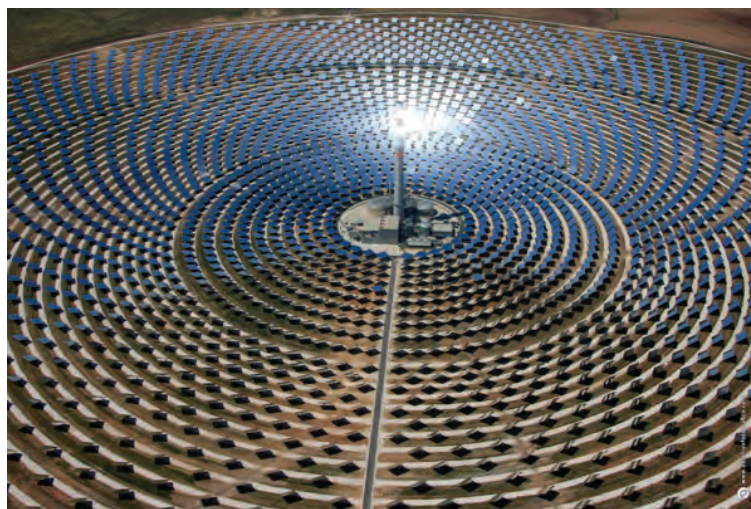
Daarnaast zijn er organische zonnecellen die gebruik maken van geleidende organische polymeren of kleine organische moleculen voor de absorptie van licht en het splitsen van ladingen [38].

Zogeheten multi-junction (uit meerdere lagen bestaande) zonnecellen of tandem cellen bevatten meerdere zonnecellen die zijn opgebouwd uit verschillende chemische verbindingen. Elk van die verbindingen is op een andere golflengte van het zonlicht

afgestemd, waardoor het totaal rendement van de tandem cell wordt vergroot. Momenteel halen de best presterende laboratoriumexemplaren van de conventionele enkel-laags zonnecellen een rendement van 25%, terwijl prototypen van meer-laags zonnecellen een rendement van maar liefst 43% halen. Op de markt zijn al meer-laags zonnecellen met een rendement van 30% te verkrijgen. Hier moet echter wel bij worden vermeld dat de hoge rendementen gepaard gaan met toenemende complexiteit en hoge productiekosten. Tot op heden is de toepassing ervan beperkt tot speciale gevallen, zoals in de ruimtevaart, waar een gunstige verhouding tussen gewicht en prestatie van groot belang is en de kosten minder van betekenis zijn. Op aarde worden meer-laags zonnecellen voornamelijk toegepast in installaties waarin het zonlicht met lenzen wordt geconcentreerd op de zonnecel (Concentrated Photovoltaic; CPV) en waarmee inmiddels rendementen van meer dan 44% zijn behaald [39, 40].

Concentrated Solar Power (CSP)

Een andere benadering voor grootschalige elektriciteitsopwekking is het gebruik van een groot aantal spiegels en lenzen waarmee het zonlicht op een klein oppervlak wordt geconcentreerd en waar vervolgens olie mee wordt verwarmd of zout mee wordt gesmolten. De aldus opgeslagen warmte kan later worden gebruikt voor het opwekken van elektriciteit, zowel overdag als 's nachts. Een recent voorbeeld is de Gemasolar installatie in Spanje, met een vermogen van 20 MW. Deze CSP installatie is gebaseerd op warmteopslag in gesmolten zout [41].



Figuur 12: The Gemasolar plant in Spain. Bron:
<http://www.torresolenergy.com/TORRESOL/gemasolar-plant/en>

De Europese Unie verwacht dat in 2020 het aandeel van CSP in de totale elektriciteitsproductie ongeveer 0.5% zal bedragen. In een recent rapport wees de European Academies Science Advisory Council op het potentieel van geconcentreerde zonne-energie als onderdeel van het elektriciteitsnetwerk in Zuid Europa, Noord Afrika en het Midden Oosten [42].

Overige vormen van zonne-energie

Er zijn verschillende vormen van elektriciteitsopwekking met behulp van zonne-energie in ontwikkeling die nog niet commercieel worden toegepast. Eén daarvan is het gebruik van micro-organismen voor de afbraak van organische stof in de wortelzone van levende planten, een technologie waar het Wageningse bedrijf Plant-E zich mee bezighoudt [43]. Ook wordt er gewerkt aan bacteriën die in staat zijn om elektriciteit te maken uit waterstof en kooldioxide [44], en aan het gebruik van *solar fuels* in elektrochemische brandstofcellen.

Zonnewarmte

De eenvoudigste technologie voor het benutten van zonnewarmte bestaat uit panelen waarin water wordt opgewarmd dat vervolgens kan worden gebruikt om een huishouden of bedrijfsgebouw van verwarming en warm water te voorzien [45]. Er bestaan ook systemen waarin zonne-energie in de vorm van warmte wordt opgeslagen in een materiaal, gecombineerd met een warmtepomp. Het Energieonderzoek Centrum Nederland (ECN) heeft een methode ontwikkeld voor de opslag van warmte in hydraat, een anorganisch zout dat in staat is watermoleculen in de kristalstructuur op te nemen [46].

Dit soort systemen kan de klok rond voorzien in de warmtebehoefte van een woning of een hele wijk en kan ook in de zomerperiode warmte opslaan die in de winter weer kan worden gebruikt voor het verwarmen van gebouwen.

2. Biomassa en reststromen

Met behulp van natuurlijke fotosynthese leggen gewassen energie uit zonlicht vast in de vorm van chemische energie (suikers of olie). In de meeste gevallen is het rendement daarvan niet hoger dan 0,5%. Algen worden al veelvuldig gebruikt voor de productie van levensmiddeleningredienten (onder andere eiwitten, onverzadigde vetzuren en kleurstoffen) en cosmetica, maar kunnen ook dienen als bron van biobrandstof in de vorm van olie [47]. Algen kunnen groeien op zout water en voedingsstoffen uit afvalstromen. Daarmee concurreren ze niet met de voedselproductie wat betreft het gebruik van (schaars) zoet water en grond.

Biobrandstoffen worden gemaakt door planten of algen te oogsten en vervolgens te bewerken. Er kan ook gebruik worden gemaakt van reststromen uit de industrie of van huishoudens. Plantaardige oliën kunnen, nadat ze uit de zaden zijn geperst, direct worden verwerkt tot biodiesel. Biomassa en afval kunnen rechtstreeks worden verbrand, bijvoorbeeld in conventionele kolencentrales (bijstook), of ze worden gebruikt als voedingsstof voor micro-organismen die het organisch materiaal omzetten in bio-ethanol of een andere vloeibare brandstof. Bio-ethanol kan worden gemengd met gewone benzine. Momenteel wordt bio-ethanol voornamelijk gemaakt uit suiker en zetmeel (suikerriet en maïs).

Aangezien er in de eerste generatie biobrandstoffen gebruik wordt gemaakt van voedingsgewassen kan er sprake zijn van concurrentie met voedsel. Bij de productie van de volgende generatie biobrandstoffen zal gebruik worden gemaakt van enzymen die in staat zijn om de niet-eetbare delen van planten, bestaande uit cellulose en lignine, af te breken tot suikers, waarna er weer bio-ethanol van kan worden gemaakt. Dergelijke biobrandstoffen zijn in principe minder concurrerend met voedsel, maar de productieschaal is relatief klein ten opzichte van de totale behoefte aan energie.

3. Opslag van energie

Omdat de zon geen energiebron is waar we permanent over kunnen beschikken moeten de meeste van de huidige opwekkingstechnieken gebaseerd op zonne-energie technologieën worden aangevuld met opslagmethoden. Een tijdelijk overschot aan elektriciteit geproduceerd door fotovoltaïsche zonnecellen of windmolens kan worden opgeslagen in accu's of worden gebruikt voor het oppompen van water in stuwmeren, waar dan later weer elektriciteit mee kan worden geproduceerd. Anno 2013 is omhoog gepompte waterkracht goed voor 99% van de wereldwijde opslagcapaciteit van elektriciteit. Het rendement van deze methode ligt tussen de 70 en 80%. Uiteraard werkt de methode alleen in de nabijheid van flinke hoogteverschillen. In Nederland beschikken we daar niet over, maar we kunnen een tijdelijk elektriciteitsoverschot ook transporteren naar een land als Noorwegen.

Accu's moeten vooral worden gezien als oplossing voor energie-opslag in kleinschalige, zelfstandige elektriciteitsnetwerken (off-grid). Een voordeel van accu's is dat ze overal geplaatst kunnen worden. Een nadeel is hun beperkte opslagcapaciteit en levensduur, waardoor ze om de paar jaar, of zelfs om de paar maanden aan vervanging toe zijn. Diverse bedrijven werken aan de verbetering van accu's door het gebruik van nieuwe materialen.

Een tijdelijk energieoverschot kan ook worden gebruikt voor het splitsen van water in waterstof en zuurstof met behulp van elektrolyse. Daarbij gaat 25-30% van de energie verloren. Bovendien zal de energie van fotovoltaïsche zonnepanelen in de regel eerst aan het net worden geleverd, om er vervolgens weer af te worden gehaald op het moment dat het aanbod van energie groter is dan de vraag. Daarbij wordt de elektriciteit getransformeerd naar een hoog voltage, getransporteerd en vervolgens weer terug getransformeerd naar een laag voltage. Ook dat gaat gepaard met energieverliezen, variërend van 4 tot 7% in West Europese landen tot 15% of meer in de meeste ontwikkelingslanden [48].

Colofon

Kunstmatige fotosynthese

Voor de omzetting van zonlicht naar brandstof

Robin Purchase, Huib de Vriend, Huub de Groot

Editors: Paulien Harmsen, Harriëtte Bos

Vertaling: Bruno van Wayenburg

Foto omslag: Sam Rentmeester

2015

© Universiteit Leiden

ISBN 978-94-6257-399-4

Druk: Propress, Wageningen

Biophysical Organic Chemistry/Solid State NMR

Leiden Institute of Chemistry

P.O. Box 9502

2300 RA Leiden

Wageningen UR Food & Biobased Research

Bornse Weilanden 9

Postbus 17

6700 AA Wageningen

Deze publicatie is mede mogelijk gemaakt door het beleidsondersteunend onderzoeksthema Biobased Economy (BO-20.12), gefinancierd door het Ministerie van Economische Zaken. Het is de negentiende in een reeks publicaties over het gebruik van agrogrondstoffen en nevenstromen in veilige en gezonde producten voor consumenten- en industriële markten (zie ook www.groenegrondstoffen.nl en www.biobasedeconomy.nl).



**Universiteit
Leiden**



WAGENINGENUR
For quality of life

