

Weißer Wasserstoff: Energieträger für eine nachhaltige Herstellung und Nutzung

Wasserstoff ist ein wichtiger Baustein in der chemischen Industrie und spielt für eine künftige klimafreundliche Wirtschaft eine immer größere Rolle. Heute wird Wasserstoff zu ca. 95 % aus fossilen Rohstoffen gewonnen (sog. grauer Wasserstoff). Grundsätzlich stehen alternative Verfahren zur Wasserstoffgewinnung zur Verfügung. Diese werden durch einen Farbcode beschrieben, je nachdem, welche Technologie verwendet wird (► *Abbildung 1*). Sie unterscheiden sich in ihrer Nachhaltigkeit, die durch Parameter wie Flächeneffizienz, Emissionen (hauptsächlich CO₂) und Rohstoffeffizienz bestimmt wird, sowie in ihrer Speicherkapazität, der Möglichkeit der dezentralen Produktion und in der Kosteneffizienz (► *Abbildung 2*).

► *Abbildung 2* bewertet die wichtigsten Ansätze zur H₂-Bildung quantitativ:

- A) Verfahren, die auf fossilen Energieträgern beruhen
- B) Verfahren, die auf der Umwandlung von Biomasse oder organischen Kohlenstoffquellen basieren
- C) nicht-biologische Verfahren, die die Sonnenenergie direkter und effizienter nutzen
- D) biologische Verfahren, die Mikroben als Katalysatoren für die direkte Nutzung von Sonnenlicht zur Wasserspaltung einsetzen

Unsere zukünftige Energielandschaft wird heterogen sein und unter anderem auf Wasserstoff basieren. Zur schnellen Bereitstellung von großen Mengen, z. B. für die Stahlindustrie, kann (grüner) Wasserstoff alternativ durch Elektrolyse mit Energie / Strom aus Photovoltaik oder Windkraft in Großanlagen produziert werden. Daneben könnten kostengünstige und weniger ressourcenintensive Kleinanlagen mit anderen Verfahren einen wichtigen Beitrag für dezentrale Anwendungen leisten. Dezentrale und möglichst autonome Anlagen könnten in vielen kleinen Produktionseinheiten bis zu einigen hundert Kilogramm Wasserstoff pro Jahr herstellen, die nach einer kurzfristigen Speicherung direkt für Wärme, Strom oder für Mobilität genutzt werden könnten. Damit würde eine komplexe Logistik für Transport und Speicherung in großem Maßstab umgangen werden.

Für eine weitestgehend autonome Betriebsweise sind kontinuierliche Herstellungsformate für Wasserstoff erforderlich. Hierfür sind einerseits physikalisch-chemische Verfahren wie die reversible Brennstoffzelle denkbar. [2]

Zum anderen kann Wasserstoff biotechnisch kontinuierlich direkt aus Wasser mithilfe der cyanobakteriellen Photosynthese produziert werden. Die lebenden, mikrobiellen Katalysatoren wachsen in einfachen Salzlösungen. Dieser sogenannte weiße (solare) Wasserstoff wird direkt aus Wasser über die natürliche Photosynthese mit dem Werkzeugkasten der weißen Biotechnologie erzeugt, daher der Name.

Eine hohe Effizienz der Wasserstoffproduktion, bezogen auf Licht als Energiequelle, bedingt hohe Biomassekonzentrationen, eine optimale Lichtzufuhr und einen auf Wasserstoff ausgerichteten Elektronenfluss. Die Natur hat die Photosynthese optimiert, um die Lichtenergie in biochemische Energie- und Elektronenträger (ATP und NADPH) zu speichern. Damit wird Kohlendioxid reduziert und in der Zelle als Zucker gebunden. Dieser ist die Vorstufe aller organischen Verbindungen in der lebenden Materie [3]. Zur Wasserstoffgewinnung muss der Organismus Elektronen aus Wasser in einer Art „gratis-Kreislauf“ in die H₂-Produktion verschieben, anstatt sie für die Produktion von biologischen Energieträgern und damit von Biomasse zu nutzen. Wasser wird durch das Photosystem II von Cyanobakterien in Elektronen, Protonen und Sauerstoff aufgespalten und aus Elektronen und Protonen wird Wasserstoff gebildet.

Für die biotechnische Wasserstoffbildung gibt es grundsätzlich zwei Ansätze, die beide auf Ganzzell-Biokatalysatoren beruhen: die Biophotolyse und die Biophotovoltaik (mikrobielle Elektrolysezellen) [4–8]. Dabei nutzen Mikroorganismen zwei Protonen (H⁺) als Elektronensenke für zwei Elektronen zur Bildung von H₂. Die zwei Ansätze unterscheiden sich durch den verwendeten Elektronendonator, die Redoxpotenziale, die zur H₂-Bildung eingesetzt werden, und die jeweiligen Mikroorganismen, die in der Lage sind, die notwendigen Reaktionen durchzuführen.

Dieser Vortrag ist die Kurzfassung eines Buchkapitels [1].
Übersetzt mit Genehmigung des Verlags DeGruyter.



UFZ

Prof. Dr. Andreas Schmid
andreas.schmid@ufz.de

Prof. Dr. Bruno Bühler
bruno.buehler@ufz.de

PD Dr. Stephan Klähn
stephan.klaehn@ufz.de

Dr. Christian Dusny
christian.dusny@ufz.de

Dr. Jens Krömer
jens.kroemer@ufz.de

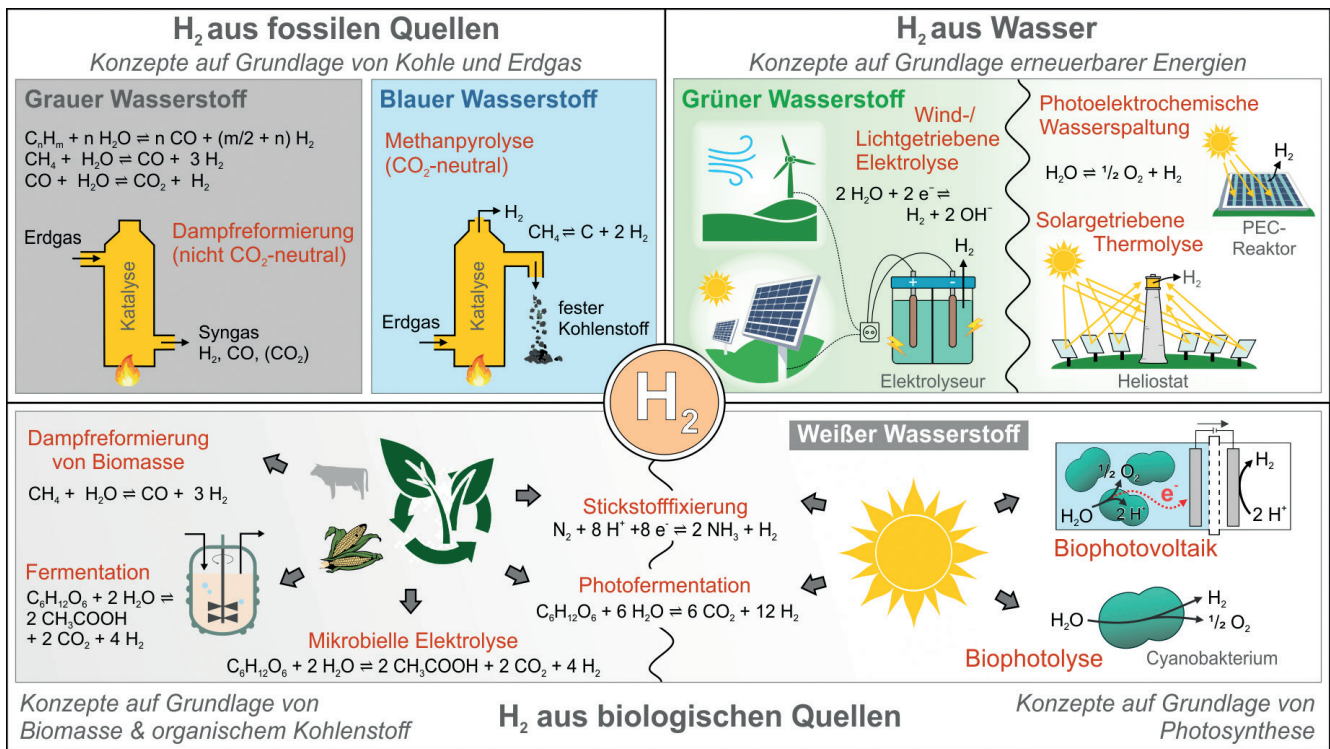


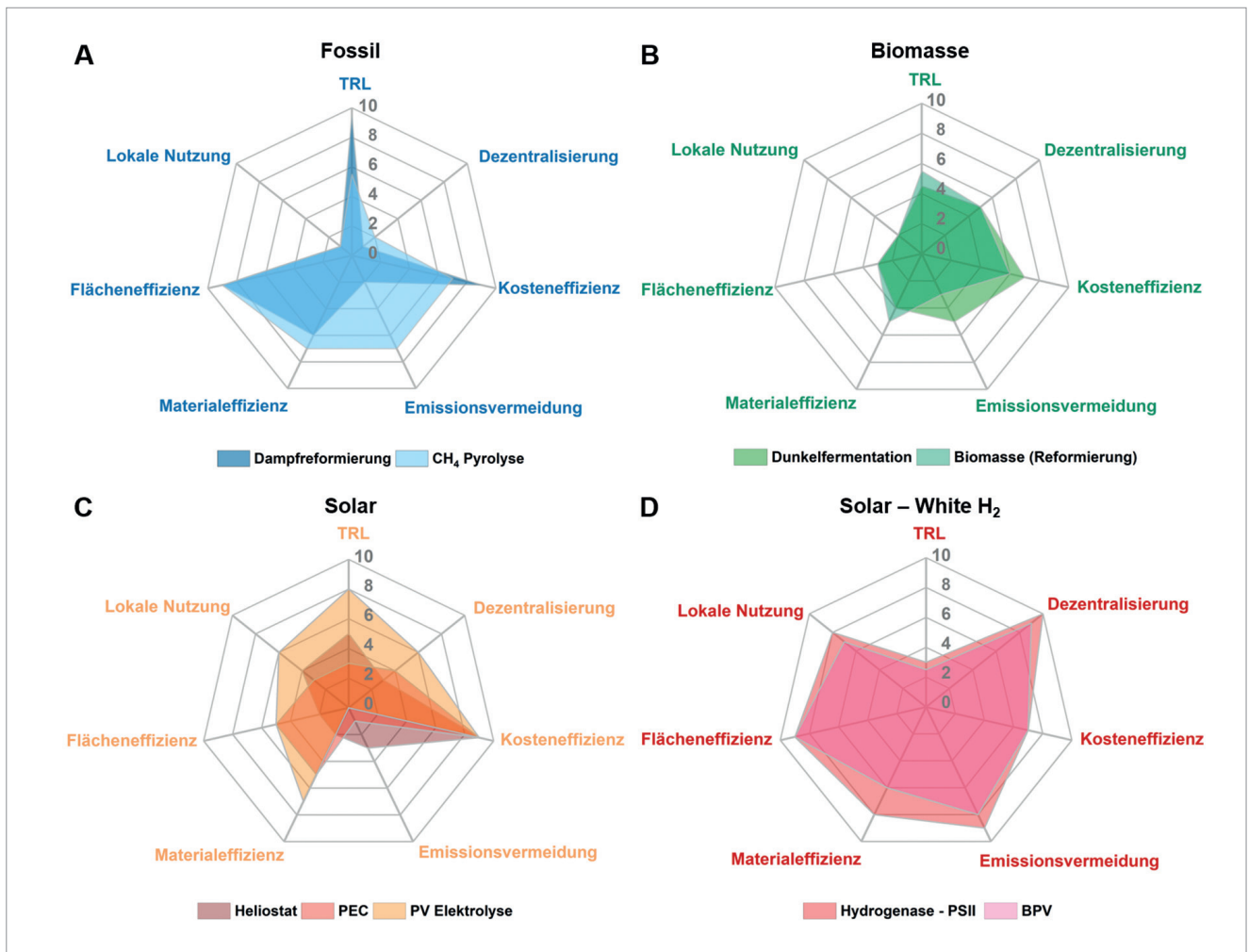
Abbildung 1
Wasserstoff-Gewinnung:
Überblick über die verschiedenen Konzepte
(Quelle: [1])

H₂-Bildung durch Biophotolyse

Bei der Biophotolyse werden die bei der wasseroxidierenden Reaktion freigesetzten Elektronen über das Photosystem(e) ohne Umweg über den Zentralstoffwechsel an eine Hydrogenase abgegeben. Der Sauerstoff entsteht in derselben Mikrobenzelle als Nebenprodukt der Wasserspaltungsreaktion und muss, wie der Wasserstoff selbst, abgetrennt werden. Der heilige Gral der biologischen H₂-Produktion ist diese direkte Kopplung der H₂-Bildung an die sauerstoffhaltige photosynthetische Lichtreaktion mit der Nettoreaktion von H₂O zu H₂ und 1/2 O₂, durch die Energie des Lichts (► *Abbildung 2D*) [9]. Dadurch wird die Bildung von Biomasse und der Kohlenstoff-Stoffwechsel umgangen, was eine hohe theoretische Licht-Wasserstoff-Effizienz ermöglicht. Hydrogenasen in Sauerstoff produzierenden Organismen werden im Allgemeinen bereits bei niedrigen O₂-Konzentrationen inaktiviert [10–12]. Deshalb sind O₂-tolerante Hydrogenasen für die biophotolytische H₂-Bildung wünschenswert. Dies könnte entweder durch Entwicklung neuer nativer Hydrogenasen erreicht werden, die weniger O₂-sensitiv sind oder durch die Übertragung O₂-toleranter Hydrogenasen aus anderen Organismen in sauerstoffbildende phototrophe Organismen [13–18].

H₂-Produktion mittels Biophotovoltaik (BPV)

Bei der Biophotovoltaik ist die photosynthetische Elektronentransportkette indirekt mit einer Festkörperelektrode (Anode) gekoppelt und treibt die Reduktion von Protonen zu Wasserstoff an der Kathode einer mikrobiellen Elektrolysezelle an. Dabei findet die Bildung von Sauerstoff und Wasserstoff in verschiedenen Reaktionsräumen statt, was die Produktrückgewinnung erleichtert. An der Kathode können die Elektronen dann z. B. genutzt werden, um H₂O zu oxidieren und sauberen Wasserstoff zu erzeugen. Dies erfordert in der Regel eine Stromversorgung, um die Spannung der Elektronen zu erhöhen, da das Standardpotenzial des Elektronendonors in der Regel positiver ist als für H₂ (–0,41 V). Dennoch ist die theoretisch erforderliche Spannung (z. B. –0,13 V) viel niedriger, als die für die Wasserelektrolyse erforderliche Spannung (–1,23 V), die für grünen Wasserstoff verwendet wird. Die bei der mikrobiellen Elektrochemie auftretenden Energieverluste machen sie jedoch derzeit technisch noch nicht wettbewerbsfähig [19]. Das Ziel ist es auch hier, aus Wasser gewonnene und durch Licht angelegte Elektronen möglichst nahe an den Photosystemen in einem BPV-System zu nutzen. Dieser Ansatz hat den Vorteil, dass je nach dem Abgriffpunkt der Elektronen in der biochemischen Elektronentransportkette der Photosynthese eine wesentlich geringere elektrische Leistung nötig ist, als bei einem klassischen Elektrolyseur, oder dass sogar Leistung



gewonnen werden kann. Dies macht die BPV theoretisch zu einem viel effizienteren System, als die derzeitige Art der Herstellung von „grünem Wasserstoff“ mit einem Elektrolyseur.

Obwohl die Verwendung von Cyanobakterien in BPV-Systemen noch neu ist, wurde eine Reihe von Cyanobakterien auf ihre Photostromleistung hin getestet. Bisher erreichten die Systeme Leistungsdichten von bis zu 0,5 W m⁻² [20, 21]. Zu diesen Organismen gehören *Synechococcus* und *Synechocystis* sp. PCC 6803 [22], *Nostoc* [23], *Anabaena variabilis* M-2 [24], *Oscillatoria limnetica* [25] und *Lyngbya* [23]. Die höchste bisher berichtete Leistungsdichte lag für *Synechocystis* bei über 100 mWm⁻², allerdings nur in kleinsten Reaktionsumgebungen (mit einer Anodenkammer von 0,4 µl) [26]. Wenn ein Potenzial von +0,5V angelegt wird, was 0,2A/m² entspricht, entspricht dies der Erzeugung von 2,0728 *10⁻⁶ mol Elektronen pro Sekunde pro m², was 3,7 mmol Wasserstoff pro m² pro Stunde entspräche. Natürlich muss diese Stromdichte erhöht werden, z. B. durch eine Entwicklung der Orga-

nismen [28]. Alternativ könnten die verwendeten Mediatoren die H₂-Produktion erhöhen. So könnten gentechnisch veränderte Organismen und damit verbundenen eventuelle rechtliche Einschränkungen vermieden werden. Damit ist die BPV eine vielversprechende Technologie der H₂-Produktion. Insbesondere wenn gentechnisch veränderte Mikroben inakzeptabel sind, könnte BPV in Kombination mit hochentwickelten chemischen Mediatoren (z. B. membraninterkalierende Metallkomplexe mit dem gewünschten Redoxpotenzial) einen neuen Weg zur phototropen Wasserstoffproduktion eröffnen [29].

Herausforderungen

Je nachdem, welcher Ansatz verfolgt wird, Biophotolyse oder Biophotovoltaik (BPV), müssen unterschiedliche Herausforderungen bewältigt werden. Zwei zentrale Probleme der Biophotolyse sind die Natur der Hydrogenasen [30] und das Knallgasproblem. Viele Hydrogenasen sind sehr sauerstoffempfindlich, neigen stark zur H₂-Oxidation und benötigen ein

Abbildung 2

Vergleichende Analysen von Technologien zur H₂-Erzeugung, gegliedert nach Primärenergiequelle.

Je höher die Punktzahl, desto besser schneidet die jeweilige Technologie ab.

TRL = Technology readiness level

PEC = Photoelektrochemische Zelle

PV = Photovoltaik

BPV = Biophotovoltaik

(Quelle: [1])

sehr negatives Redoxpotenzial, um Elektronen aufzunehmen. Da bei der Wasserspaltungsreaktion neben Elektronen auch Sauerstoff freigesetzt wird, führt dies bei der Akkumulation zu einem explosiven Gasgemisch, wenn es nicht von Anfang an effektiv getrennt wird. Bei der BPV gibt es dieses Problem nicht, da die Sauerstoffentwicklung und die H₂-Produktion in getrennten Reaktionsräumen stattfinden. Allerdings ist der Elektronentransfer von der Mikrobienzelle zur Elektrode derzeit sehr ineffizient und der zugrundeliegende Mechanismus ist für die Feinabstimmung des Punktes des Elektronenabgriffs und die Maximierung der Stromdichte im BPV-System nicht verstanden. Insbesondere der Zugang zur photosynthetischen Elektronentransportkette (ETC), entweder mittels Gentechnik oder durch chemische Elektronen-Shuttles (sogenannte Mediatoren), ist eine große Herausforderung [6].

Effizienz

Ein wesentlicher Beitrag des weißen Wasserstoffs zu einer zukünftigen Wasserstoffwirtschaft erfordert eine hohe Energieausbeute der zugrunde liegenden Verfahren, d. h. eine hohe Effizienz der Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie in Form von H₂. Eine niedrige Energieausbeute würde zu einem unverhältnismäßig hohen Flächenverbrauch führen. Dies schließt die Verwendung von Biomasse und aus Biomasse gewonnenen organischen Verbindungen als Elektronenquellen aus. Der primäre Elektronendonator für die CO₂-Fixierung in Biomasse ist ebenfalls Wasser, allerdings ist die Energieausbeute von Licht zu Biomasse gering (typischerweise 1–2%). Sie kann bei umfangreichen Veränderungen der Organismen (sog. Cell-Engineering) 5–8% erreichen [31, 32]. Dies ergibt allerdings eine sehr geringe Gesamtausbeute an Licht-H₂-Energie. Aus Gründen der Energieeffizienz sollte auch der Umweg über kohlenstoffbasierte Metaboliten wie Glykogen und Glukose innerhalb phototropher Mikroben weitestgehend vermieden werden. Zur Maximierung der Effizienz der Wasserstoffproduktion muss diese so nah wie möglich an das Primärgeschehen der Photosynthese gekoppelt werden, siehe oben [33].

Mit einer theoretischen solaren H₂-Ausbeute von bis zu 24% [34] übertrifft die photosynthesegetriebene H₂-Produktionstechnologie theoretisch andere solar-gestützte Technologien. Darüber hinaus bietet die Verwendung lebender Cyanobakterienzellen den Vorteil eines sich selbst regenerierenden photobiokatalytischen Systems, das ein kontinuierliches Prozessformat ermöglicht. Die Herausforderungen bei der Skalierung von Prozessen, die auf phototrophen

Organismen basieren, machen eine großtechnische Umsetzung der Produktion von weißem Wasserstoff in sehr großen Mengen an einem Ort wegen der zu geringen Raum-Zeit-Ausbeute des Verfahrens unwahrscheinlich. Sie birgt jedoch ein enormes Potenzial für Anwendungen in kleinen, dezentralen, modularen Einheiten für die Produktion von mehreren hundert Kilogramm pro Jahr. Die Hürden für die Entwicklung solcher Prozesse sind noch erheblich und erstrecken sich über alle Disziplinen von der Molekular- bis zur Verfahrenstechnik. Cyanobakterien sind genetisch zugänglich und stellen ideale Wirtssysteme für die Entwicklung von Biokatalysatoren für die Wasserstoffproduktion dar. Erste zelluläre Designziele wurden von Rögner et al. und anderen definiert und erreicht [30]. Insbesondere in den letzten Jahren wurden neue Konzepte für effiziente und theoretisch skalierbare Biofilmreaktorformate entwickelt, die hohe Zelldichten und eine kontinuierliche Verarbeitung ermöglichen.

Dennoch bleiben wesentliche Herausforderungen bestehen. Verfahren für weißen Wasserstoff haben immer noch niedrige spezifische Produktionsraten und Produktionsstabilitäten. Dies ist die größte Herausforderung für eine wirtschaftlich sinnvolle Prozessimplementierung. Diese Tatsache erfordert fortschrittliche molekulare Strategien für das Katalysator-Engineering, um die Elektronenflüsse zu den Elektroden in BPV-Ansätzen oder Hydrogenasen in der Biophotolyse zu erhöhen. Eine Steigerung der H₂-Produktionsraten würde sich direkt in einer verbesserten wirtschaftlichen Durchführbarkeit des Prozesses niederschlagen. Jüngste Entwicklungen, wie die erfolgreiche Fusion funktioneller Hydrogenasen direkt mit dem PS1-Komplex [8], sind vielversprechend und weisen den Weg für erhebliche zukünftige Verbesserungen der Reaktivität von Photobiokatalysatoren gegenüber Wasserstoff.

Allerdings müssen nicht nur effiziente molekulare Konfigurationen für die H₂-Synthese selbst etabliert werden, sondern es bedarf auch einer gezielten Stabilisierung des Zellstoffwechsels durch regulatorische Modifikationen für eine ausgewogene Aufteilung der Elektronen zwischen der H₂-Bildungsreaktion und den Anforderungen des zellulären Stoffwechsels [35].

Hohe Zelldichten und Reaktionsbedingungen

Derzeit etablierte Photobioreaktoren verwenden entweder ein flaches Format oder eine röhrenförmige Geometrie zur Kultivierung der phototrophen Organismen.

Nur die röhrenförmigen Photobioreaktoren werden heute im großen industriellen Maßstab für die Produktion von Biomasse oder für hochpreisige Chemikalien (über 10 EUR/kg) betrieben. Beispiele sind ein 700 m³ großer Photobioreaktor für die Produktion von Biomasse für Lebens- und Futtermittel (Klötze, Deutschland) und ein 25 m³ großer Photobioreaktor für die Produktion von Astaxanthin (Hawaii, USA) [36].

Grundsätzliche Probleme sind jedoch noch nicht gelöst. Bis heute gibt es keine großtechnisch skalierbaren Bioreaktorsysteme, die Zelldichten über 4 g Zellrockengewicht pro Liter (CDW/L) erlauben [37]. Dies ist für einen produktiven Bioprozess zur Wasserstoffgewinnung zu niedrig. Zum Vergleich: kommerzielle Bioprozesse, die heterotrophe Mikroorganismen wie *E. coli* verwenden, erreichen leicht Zelldichten von 50 gCDW/L oder für Hefe basierte Prozesse sogar weit mehr. Daher ist die Entwicklung von neuen Photobioreaktoren einer der wichtigsten Aufgaben der Photobiotechnologie für den breiten und kommerziellen Einsatz von Cyanobakterien. Dies gilt insbesondere für Niedrigpreisprodukte wie Wasserstoff [38].

Die Prozessstabilität ist ein weiterer wichtiger Faktor für die integrierte Entwicklung eines wettbewerbsfähigen Verfahrens zur Herstellung von weißem Wasserstoff. Eine Lösung hierfür sind katalytische Biofilme [39, 40]. Zellen in Biofilmen sind von Natur aus robuster gegenüber Umwelteinflüssen als suspen-

dierte Zellen. Allerdings reicht dies für lange Prozesslaufzeiten unter Außenbedingungen noch nicht aus [41, 42]. Dezentrale H₂-Produktionsanlagen sind aufgrund von Tag-/Nachtzyklen, Wetterbedingungen und drastischen saisonalen Veränderungen von Temperatur, Lichtqualität und Bestrahlungsstärke ständig wechselnden Bedingungen ausgesetzt [43]. Daher muss das System robust gegenüber solchen abiotischen Faktoren sein. Überleben und Wachstum sind die wichtigsten Zielfunktionen mikrobieller Systeme in der Natur. Zukünftige Prozesskonzepte für die Produktion von weißem Wasserstoff unter Freilandbedingungen werden sich auf die Besiedlung von Biofilm-Mikroreaktoren mit Konsortien konzentrieren, deren Zusammensetzung so optimiert ist, dass die natürlichen Ziele Wachstum und Überleben erfüllt werden, während die Wasserstoffproduktion als Hauptzielfunktion des Prozesses erhalten bleibt.

Integriertes Prozessdesign und Grenzen

Alternative Produktionswege für Energieträger mit Cyanobakterien haben in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit gewonnen, aber ihre Umsetzung wird oft durch verfahrenstechnische und wirtschaftliche Machbarkeiten eingeschränkt [44]. Katalysator-, Reaktions- und Verfahrenstechnik müssen integrativ betrachtet werden, um effiziente Photobioprozesse zu entwickeln, die mit etablierten H₂-Produktionstechnologien konkurrieren können. Dies erfordert die Anwendung rationaler Heuristiken, die alle Phasen der Prozessentwicklung und des Scale-up umfassen. Im Allgemeinen wird die Durchführbarkeit von Bioprozessen durch system- und prozessspezifische Parameter eingeschränkt, die den Bereich des Machbaren abgrenzen. Die erreichbaren Produktkonzentrationen und -titer sowie die Stabilität des Biokatalysators und die Kinetik der Produktbildung definieren

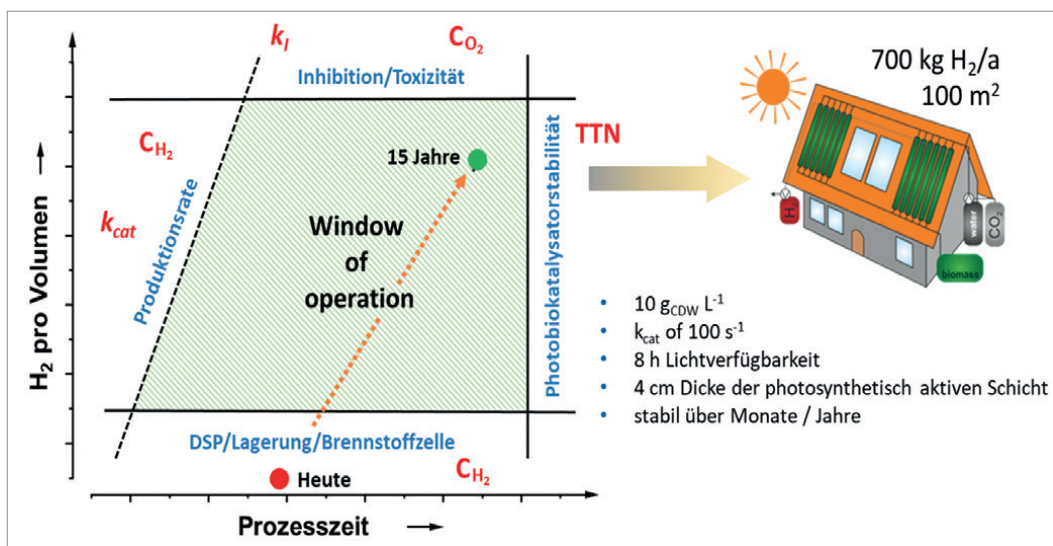


Abbildung 3
Verfahrens-Grenzen (Window of operation) für die Produktion von weißem Wasserstoff mit Cyanobakterien
 TTN = Total turnover number (maximale Umsatzzahl)
 k_{cat} = Umsatzzahl der Enzyme zur H₂-Bildung
 k_i = Inhibitionskonstante der Enzyme zur H₂-Bildung
 DSP = Produkt-aufarbeitung
 a = annum
 CDW = Zellrockengewicht

die wichtigsten Prozessgrenzen und bilden den quantitativen Rahmen für das integrierte Prozessdesign (Verfahrensgrenzen, ► *Abbildung 3*) [45]. Dieses Konzept kann für die Bewertung der theoretischen Grenzen für BPV-Konzepte und die Hydrogenase-katalysierte Produktion (Biophotolyse) von weißem Wasserstoff genutzt werden.

Cyanobakterielle Prozesse versprechen einen wichtigen Beitrag zu einer nachhaltigen und kohlenstoffneutralen Produktion von Energieträgern, sie sind aber durch die Kinetik des Photobiokatalysators (k_{cat} , k_i) begrenzt. Geringe spezifische Produktionsraten (TTN), geringe Biomassekonzentrationen und schlechte Raum-Zeit-Ausbeuten (STY) führen zu typischen Produktkonzentrationen, die bisher selten die mg/L-Marke überschreiten [46]; sie sind hauptsächlich für den hohen Flächenbedarf moderner Photobioprozesse verantwortlich. Neuartige Reaktionsformate, wie kapillarbasierte Biofilmreaktoren, könnten hier Abhilfe schaffen. Sie ermöglichen hohe Biokatalysatordichten von bis zu 50 g CDW/L, was einer Verzehnfachung der aktiven Biomasse pro Volumen im Vergleich zu herkömmlichen Photo-Bioreaktorformaten mit suspendierten Zellen entspricht [39, 40]. Bei der Produktion von kohlenstoffbasierten Energieträgern bilden jedoch die inhärente CO₂-Fixierungskapazität von Cyanobakterien und der entsprechende Stoffwechselfluss zum Produkt eine obere Grenze für Produktionsprozesse [47].

Die bisher berichteten Raten (k_{cat}) für die Produktion von weißem Wasserstoff sind für technische Umsetzungen noch viel zu niedrig. Vielversprechend für eine Maximierung der Produktivität solcher Verfahren ist allerdings die hohe Rate der Wasserspaltungsreaktion am Photosystem II (PSII), mit Umsatzzahlen von bis zu 250 s⁻¹ und damit der Rate der Anlieferung von Elektronen für die Protonenreduktion oder für eine Anode der BPV [8, 48]. Bei einer konservativ geschätzten Elektronenabgaberate von 100 s⁻¹ PSII⁻¹ für Wasserstofferzeugungsprozesse bei einer Zelldichte von 10 g CDW/L könnten theoretisch mehr als 470 kg H₂ a⁻¹ auf einer Fläche von 100 m² erzeugt werden. Die enthaltene Energie würde ausreichen, um den Energiebedarf eines 4-Personen-Haushalts in einem modernen energieeffizienten Haus zu decken. Bezogen auf die in Deutschland (357 582 km²) für eine Bebauung zur Verfügung stehende Fläche (ca. 27 634 km²), einer angenommenen Nutzung dieser Fläche von 20% für solaren (weißen) Wasserstoff, der Energiedichte von Wasserstoff von 33,33 kWh/kg könnten so jährlich ca. 425 TWh Energie in Form von Wasserstoff bereit gestellt werden. Dies würde ca. 17% des gesamten deutschen Energiebedarfs pro Jahr (2558 TWh) und sogar 65% der jährlich

benötigten Haushaltsenergie (651 TWh) entsprechen. Dies würde weißen (solaren) Wasserstoff sogar bei einer wesentlich kleineren Flächennutzung oder einer geringeren Ausbeute signifikant machen.

Fazit

Der Durchbruch für eine kontinuierliche, lichtgetriebene und skalierbare H₂-Produktion aus Wasser in Cyanobakterien ist noch nicht gelungen. Derzeitige Ansätze sind aber sehr vielversprechend und haben ein hohes Anwendungspotenzial. Es sind jedoch noch große Herausforderungen zu bewältigen. Insgesamt bietet das Konzept der Produktion von weißem, solarem Wasserstoff eine vielversprechende Lösung für die Erzeugung nachhaltiger Bioenergie in vielen kleinen, dezentralen und autonomen Anwendungsformaten. Mit zukünftigen Fortschritten in der integrierten Reaktor-, der Biokatalysator- und Prozessentwicklung könnte weißer, solarer Wasserstoff ein Schlüsselement im Energiemix einer zukünftigen Bioökonomie werden.

Referenzen

1. Bühler, K., et al., Biocatalytic production of white hydrogen from water using cyanobacteria. *Photosynthesis: Biotechnological applications with microalgae*, ed. Rögner, M. 2021, Berlin; Boston: De Gruyter.
2. Knosala, K., et al., Hybrid hydrogen home storage for decentralized energy autonomy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021. **46**(42): p. 21748–21763.
3. Noor, E., et al., Central carbon metabolism as a minimal biochemical walk between precursors for biomass and energy. *Molecular Cell*, 2010. **39**(5): p. 809–820.
4. Lee, H.-S., W.F.J. Vermaas, and B.E. Rittmann, Biological hydrogen production: prospects and challenges. *Trends in Biotechnology*, 2010. **28**(5): p. 262–271.
5. Zhu, G.F., et al., Review of bio-hydrogen production and new application in the pollution control via microbial electrolysis cell. *Desalination and Water Treatment*, 2014. **52**(28–30): p. 5413–5421.
6. Tschörtner, J., B. Lai, and J.O. Krömer, Biophotovoltaics: green power generation from sunlight and water. *Frontiers in Microbiology*, 2019. **10**: p. 866.
7. Zhang, C., et al., Enhancing continuous hydrogen production by photosynthetic bacterial biofilm formation within an alveolar panel photobioreactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019. **44**(50): p. 27248–27258.
8. Appel, J., et al., Cyanobacterial in vivo solar hydrogen production using a photosystem I–hydrogenase (PsaD-HoxYH) fusion complex. *Nature Energy*, 2020. **5**(6): p. 458–467.
9. Michel, H., Die natürliche Photosynthese: Ihre Effizienz und die Konsequenzen, in *Die Zukunft der Energie*, P. Gruss and F. Schüth, Editors. 2008, C. H. Beck. p. 80–81.
10. Ghirardi, M.L., et al., Photobiological hydrogen-producing systems. *Chemical Society Reviews*, 2009. **38**(1): p. 52–61.
11. Ghirardi, M.L., et al., Hydrogenases and hydrogen photoproduction in oxygenic photosynthetic organisms. *Annual Review of Plant Biology*, 2007. **58**(1): p. 71–91.
12. Stripp, S.T., et al., How oxygen attacks [FeFe] hydrogenases from photosynthetic organisms. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009. **106**(41): p. 17331.
13. Nishimura, H. and Y. Sako, Purification and characterization of the oxygen-thermostable hydrogenase from the aerobic hyperthermophilic archaeon *Aeropyrum camini*. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2009. **108**(4): p. 299–303.
14. Lenz, O., et al., Oxygen-tolerant hydrogenases and their biotechnological potential, in *Biohydrogen*, M. Rögner, Editor. 2015, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG: Berlin, Boston, MA. p. 61–88.
15. Fritsch, J., O. Lenz, and B. Friedrich, Structure, function and biosynthesis of O₂-tolerant hydrogenases. *Nature Reviews Microbiology*, 2013. **11**(2): p. 106–14.
16. Lupacchini, S., et al., Rewiring cyanobacterial photosynthesis by the implementation of an oxygen-tolerant hydrogenase. *Metabolic Engineering*, 2021. **68**: p. 199–209.
19. Reguera, G., et al., Extracellular electron transfer via microbial nanowires. *Nature*, 2005. **435**(7045): p. 1098–1101.
20. Wey, L.T., et al., The development of biophotovoltaic systems for power generation and biological analysis. *ChemElectroChem*, 2019. **6**(21): p. 5375–5386.
21. Saar, K.L., et al., Enhancing power density of biophotovoltaics by decoupling storage and power delivery. *Nature Energy*, 2018. **3**(1): p. 75–81.
22. McCormick, A.J., et al., Photosynthetic biofilms in pure culture harness solar energy in a mediatorless bio-photovoltaic cell (BPV) system. *Energy & Environmental Science*, 2011. **4**(11): p. 4699–4709.
23. Pisciotta, J.M., Y. Zou, and I.V. Baskakov, Light-dependent electrogenic activity of cyanobacteria. *PLoS One*, 2010. **5**(5): p. e10821
24. Tanaka, K., R. Tamamushi, and T. Ogawa, Bioelectrochemical fuel-cells operated by the cyanobacterium *Anabaena variabilis*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1985. **35**(3): p. 191–197.
25. Bombelli, P., et al., Surface morphology and surface energy of anode materials influence power outputs in a multi-channel mediatorless bio-photovoltaic (BPV) system. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012. **14**(35): p. 12221–12229.
26. Bombelli, P., et al., A high power-density, mediator-free, microfluidic biophotovoltaic device for cyanobacterial cells. *Advanced Energy Materials*, 2015. **5**(2): p. 1401299.

28. Kracke, F., et al., Balancing cellular redox metabolism in microbial electrosynthesis and electro fermentation – A chance for metabolic engineering. *Metabolic Engineering*, 2018. **45**: p. 109–120.
29. Lai, B., et al., Technical-scale biophotovoltaics for long-term photo-current generation from *Synechocystis* sp. PCC6803. *Biotechnology & Bioengineering*, 2021. **118**(7): p. 2637–2648.
30. Rexroth, S., K. Wiegand, and M. Rögner, eds. Cyanobacterial design cell for the production of hydrogen from water. *Biohydrogen.*, ed. M. Rögner. 2015, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG: Berlin, Boston, MA. 61–88.
31. Barber, J., Photosynthetic energy conversion: natural and artificial. *Chemical Society Reviews*, 2009. **38**(1): p. 185–196.
32. Zhu, X.G., S.P. Long, and D.R. Ort, What is the maximum efficiency with which photosynthesis can convert solar energy into biomass? *Current Opinion in Biotechnology*, 2008. **19**(2): p. 153–9.
33. Happe, T., et al., Hydrogen production by natural and semiartificial systems, in *Microalgal Biotechnology: Integration and Economy*, C. Posten and C. Walter, Editors. 2013, De Gruyter p. 118.
34. Esper, B., A. Badura, and M. Rögner, Photosynthesis as a power supply for (bio-) hydrogen production. *Trends in Plant Science*, 2006. **11**(11): p. 543–549.
35. Kannchen, D., et al., Remodeling of photosynthetic electron transport in *Synechocystis* sp. PCC 6803 for future hydrogen production from water. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, 2020. **1861**(8): p. 148208.
36. Fernandes, B.D., et al., Continuous cultivation of photosynthetic microorganisms: Approaches, applications and future trends. *Biotechnology Advances*, 2015. **33**(6, Part 2): p. 1228–1245.
37. Lippi, L., et al., Exploring the potential of high-density cultivation of cyanobacteria for the production of cyanophycin. *Algal Research*, 2018. **31**: p. 363–366.
38. Posten, C., Design principles of photo-bioreactors for cultivation of microalgae. *Engineering in Life Sciences*, 2009. **9**(3): p. 165–177.
39. Hoschek, A., et al., Mixed-species biofilms for high-cell-density application of *Synechocystis* sp. PCC 6803 in capillary reactors for continuous cyclohexane oxidation to cyclohexanol. *Bioresource Technology*, 2019. **282**: p. 171–178.
40. Heuschkel, I., et al., Mixed-trophies biofilm cultivation in capillary reactors. *MethodsX*, 2019. **6**: p. 1822–1831.
41. Barnes, C., L. Greene, and J. Lee, Assessing the stability and expression of transgenes in genetically engineered cyanobacteria for bio-fuel production. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 2019. **257**.
42. Syiem, M.B. and A. Bhattacharjee, Structural and functional stability of regenerated cyanobacteria following immobilization. *Journal of Applied Phycology*, 2015. **27**(2): p. 743–753.
43. Bertuccio, A., M. Beraldi, and E. Sforza, Continuous microalgal cultivation in a laboratory-scale photobioreactor under seasonal day-night irradiation: experiments and simulation. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2014. **37**(8): p. 1535–1542.
44. Kamravamanesh, D., et al., Scale-up challenges and requirement of technology-transfer for cyanobacterial poly (3-hydroxybutyrate) production in industrial scale. *International Journal of Biobased Plastics*, 2019. **1**(1): p. 60–71.
45. Woodley, J.M. and N.J. Titchener-Hooker, The use of windows of operation as a bio-process design tool. *Bioprocess Engineering*, 1996. **14**(5): p. 263–268.
46. Knoot, C.J., et al., Cyanobacteria: Promising biocatalysts for sustainable chemical production. *Journal of Biological Chemistry*, 2018. **293**(14): p. 5044–5052.
47. Burnap, R.L., M. Hagemann, and A. Kaplan, Regulation of CO₂ concentrating mechanism in cyanobacteria. *Life (Basel, Switzerland)*, 2015. **5**(1): p. 348–371.
48. Ananyev, G. and G.C. Dismukes, How fast can Photosystem II split water? Kinetic performance at high and low frequencies. *Photosynthesis Research*, 2005. **84**(1): p. 355–365.