

# Ein auf Titandisilicid basierender, halbleitender Katalysator zur Wasserspaltung mit Sonnenlicht – reversible Speicherung von Sauerstoff und Wasserstoff\*\*

Peter Ritterskamp, Andriy Kuklya, Marc-André Wüstkamp, Klaus Kerpen, Claudia Weidenthaler und Martin Demuth\*

Professor Kurt Schaffner zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser durch Halbleitermaterialien ist ein wichtiger Beitrag für die Nutzung der Sonnenenergie.<sup>[1,2]</sup> Viele derartige Materialien sind aber z. B. nur schlecht verfügbar, haben ungenügende Lichtabsorptionseigenschaften<sup>[3–8]</sup> oder können Wasserstoff nur unter Zersetzung des Katalysators erzeugen. Wir stellen hier Titandisilicid ( $TiSi_2$ ) als Prototyp für die Klasse der Silicide vor.<sup>[9]</sup> Silicide, die bisher noch nicht für den genannten Zweck verwendet worden sind,<sup>[1]</sup> stellen gut verfügbare und kostengünstige Halbleiter dar. Als Nachteil könnte ihre mögliche geringe Stabilität (besonders von  $TiSi_2$  in Wasser) gelten – wir nahmen jedoch an, dass eine effiziente Passivierung des Halbleiters zum Erfolg führen könnte.<sup>[10]</sup>

Die Lichtabsorptionseigenschaften von  $TiSi_2$  sind für solartechnische Anwendungen ideal: Breitband-Reflexionsmessungen zeigen einen geeigneten Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband im Bereich von 3.4 eV (ca. 360 nm) bis 1.5 eV (ca. 800 nm) für  $TiSi_2$  (Abbildung 1). Dieser Befund ist für einen Halbleiter außergewöhnlich, da diese Materialien üblicherweise durch enge Bandabstandsbereiche charakterisiert sind. Die Bestimmung des Quasi-Fermi-Zustands für Elektronen von  $TiSi_2$  bei pH 7 ergab Werte von  $-0.43$  eV vor und  $-0.41$  eV während der Reaktion,<sup>[11]</sup> wobei der letztergenannte Wert die physikalischen Bedingungen für eine Reduktion der Protonen zur Wasserstofferzeugung noch erfüllt.<sup>[12]</sup>

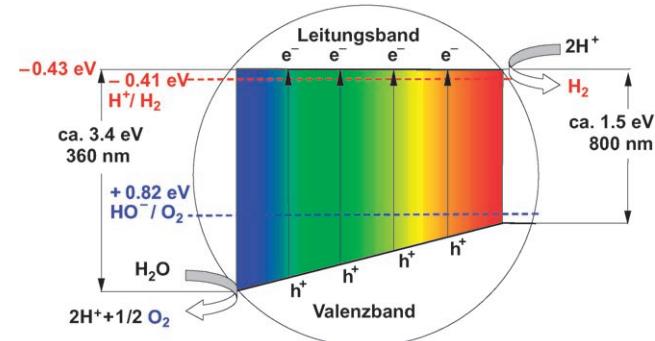
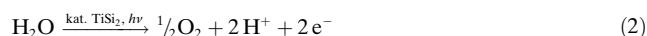


Abbildung 1. Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband des halbleitenden, auf einem  $TiSi_2$ -Kern basierenden Katalysators;  $h^+$  = Elektronenloch.

Die Wasserspaltkapazität dieses Katalysators über einen breiten Bereich des elektromagnetischen Spektrums wurde durch Belichtung bei unterschiedlichen Wellenlängenbereichen sichergestellt. Dazu wurden die Reaktionen in einem Rayonet-Photoreaktor durchgeführt, der mit RUL-350-nm- oder RUL-540-nm-Lampen bestückt war ( $\lambda_{\max}$  mit  $\pm 60$  nm Emissionsbereich). Dabei wurden vergleichbare Resultate für die Kinetik der Wasserspaltung erhalten.

Zwei Phasen (A und B) der Wasserstoffentwicklung werden beobachtet, wenn man das dunkelgraue  $TiSi_2$ -Pulver (ca. 325 mesh, Alfa) bei 55°C unter Standardbedingungen reagieren lässt (siehe *Experimentelles* und Abbildung 2): Die Phase A beginnt bei  $t=0$  mit  $[H_2]=0$  und zeigt eine nichtlineare Abhängigkeit. Die nachfolgende Phase B ist durch einen praktisch linearen Verlauf der Wasserstoffentwicklung gekennzeichnet. Dieses Verhalten ist nach unserer Interpretation die Konsequenz der gleichzeitig ablaufenden Reaktionen (1)–(3).



Der Verlauf der Reaktion (1), die eine thermische Oxidbildung an  $TiSi_2$  umfasst, wurde durch Dunkelreaktionen im Temperaturbereich von 50 bis 85°C verifiziert. Diese Reaktionen zeigen zu Beginn einen ähnlichen Verlauf wie die

[\*] P. Ritterskamp, Dr. A. Kuklya, M.-A. Wüstkamp, Dr. K. Kerpen, Prof. M. Demuth

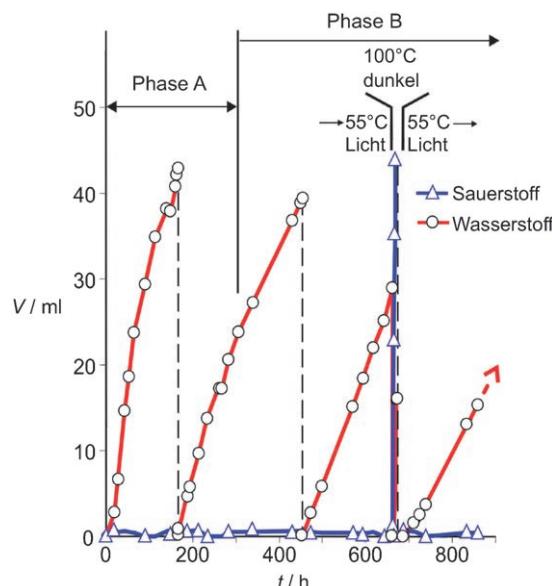
Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie  
45413 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)  
Fax: (+49) 208-306-3951  
E-Mail: demuthm@mpi-muelheim.mpg.de  
Homepage: <http://www.mpibac.mpg.de>

Dr. C. Weidenthaler<sup>[+]</sup>  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)

[+] XRPD/XPS-Messungen

[\*\*] Wir danken der Max-Planck-Gesellschaft für großzügige finanzielle Unterstützung und Dr. Helmut Görner für hilfreiche Diskussionen. Die massenspektrometrischen Messungen wurden von Dipl.-Biol. Katrin Beckmann und Dr. habil. Johannes Messinger durchgeführt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

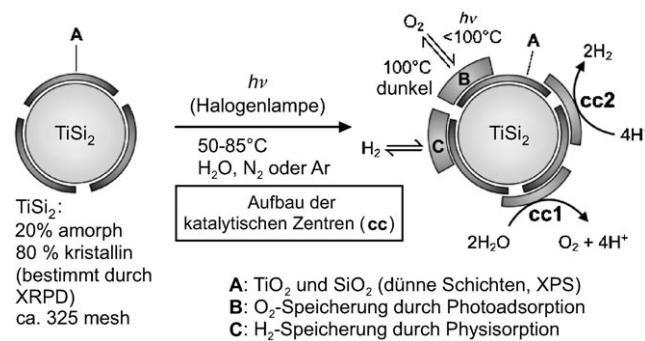


**Abbildung 2.** Repräsentative Reaktion mit  $\text{TiSi}_2$  (325 mesh) bei  $55^\circ\text{C}$  und unter Standardbedingungen. Wasserstoffentwicklung (rot) in Phase A: Bildung der katalytischen Zentren ( $\text{cc1}$  und  $\text{cc2}$  in Abbildung 3) und Beginn der Wasseroxidation/-spaltung [Gl. (2)] sowie der Reduktion von Protonen zur Bildung von Wasserstoff [Gl. (3)]. -----: Spülen mit Stickstoff und damit Druckausgleich (Gaskonzentrationen = 0). Phase B (praktisch lineare Kinetik): > 96% Wasserstoffentwicklung aus der Wasserspaltung (Abschätzung durch Vergleich mit entsprechenden Dunkelreaktionen). Freisetzung von Sauerstoff (blau) durch Erwärmung auf  $\geq 100^\circ\text{C}$  im Dunkeln (Experiment 5 in Tabelle 1) mit anschließender Weiterführung der Reaktion bei  $55^\circ\text{C}$  (Pfeile).

Reaktionen unter Lichteinstrahlung, gehen aber nicht in Phase B über, die wir der Wasserspaltung zuschreiben, und die Wasserstoffproduktion kommt nach ca. 150 h zum Stillstand (Abbildung 6 in den Hintergrundinformationen). Die Wasserstoffentwicklung in Phase A hängt stark von der Qualität des Katalysatormaterials, der Partikelgröße, der Reaktionstemperatur sowie vom pH-Wert ab.<sup>[13]</sup>

Ein erster Hinweis auf die bei diesen Reaktionen stattfindende Katalyse wurde dadurch erhalten, dass mehr Wasserstoff entstand, als aufgrund der Stöchiometrie der thermischen, nichtkatalytischen Oxidation von  $\text{TiSi}_2$  [Gl. (1)] erwartet wurde (d. h., bei den kontinuierlich weiterlaufenden Reaktionen wurden mehr als 12 Äquivalente Wasserstoff gebildet). Dieser Befund schließt das Vorkommen jeglicher Korrosion, also z. B. auch eine Photokorrosion, als Hauptreaktion aus. Zwei weitere Argumente für einen katalytischen Reaktionsverlauf werden weiter unten dargelegt.

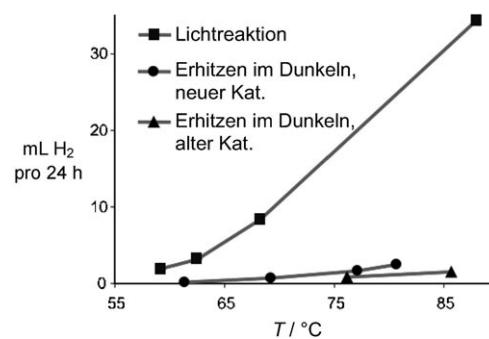
Ein wichtiges Experiment betrifft den Aufbau der katalytischen Zentren ( $\text{cc1}$  und  $\text{cc2}$  wie in Abbildung 3 dargestellt). Im ersten Schritt wurden Reaktionen im Dunkeln durchgeführt, die durch eine schwächer werdende und schließlich zum Erliegen kommende Wasserstoffentwicklung gekennzeichnet waren. Anschließend wurde Licht eingeschaltet, wobei aber kein weiterer Wasserstoff erzeugt wurde (Abbildung 6 in den Hintergrundinformationen). Dies ist ein Indiz dafür, dass die Einwirkung von Licht von Beginn an erforderlich ist, um eine photokatalytische Wasserspaltung zu erzielen. Wir folgern daher, dass in Phase A der Reaktionen



**Abbildung 3.** Vorgeschlagener In-situ-Aufbau der photokatalytischen Reaktionszentren ( $\text{cc}$ ) für die Wasseroxidation ( $\text{cc1}$ ) und die Bildung von Wasserstoff ( $\text{cc2}$ ) in den ersten Stunden der Reaktion auf der Oberfläche von  $\text{TiSi}_2$ , das teilweise mit dünnen  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{SiO}_2$ -Schichten bedeckt ist. Dies wurde XP-spektroskopisch gezeigt (siehe Text).

die katalytischen Zentren  $\text{cc1}$  (Wasserspaltung) und  $\text{cc2}$  (Wasserstoffproduktion) auf der  $\text{TiSi}_2$ -Oberfläche gebildet werden. Wir können ausschließen, dass diese Zentren eine reine  $\text{TiO}_2$ -Struktur haben, da in Parallelreaktionen mit  $\text{TiO}_2$  (Anatas) unter unseren Reaktionsbedingungen kein Wasserstoff erzeugt wird. Die Reaktionen werden standardmäßig unter Inertgas ausgeführt, ohne aber die Wasserphase vor der Reaktion zu entgasen. Der gelöste Restsauerstoff scheint für den Erfolg der Reaktionen und damit für den Aufbau der katalytischen Zentren ( $\text{cc}$ ) wesentlich zu sein, da die Effizienz in vollständig entgasten Suspensionen niedriger ist. Andererseits verlaufen Reaktionen an Luft nur schlecht. Daraus kann gefolgt werden, dass für den Aufbau der katalytischen Zentren eine begrenzte Photooxidation verantwortlich sein könnte.

Deutlich erhöhte Wasserspaltungsaktivität und Wasserstoffbildung wurden bei erhöhtem Gasdruck (1.1–1.2 bar) und gleich bleibender Reaktionstemperatur ( $50^\circ\text{C}$ ) gefunden (Abbildung 7 in den Hintergrundinformationen). In einem weiteren Experiment wurde die Reaktionstemperatur variiert (Abbildung 4); dabei wurde eine stärkere Gasentwicklung bei höheren Temperaturen beobachtet. So entstehen bei  $86^\circ\text{C}$  binnen 24 h bei 1.1–1.2 bar 35 mL Wasserstoff. Dies entspricht einer Photoenergiekonversion  $\eta$  von etwa 4 % für den Prozess der Wasserspaltung.<sup>[14]</sup> Wir schreiben diesen Effekt einer literaturbekannten kleinen, aber effizienten Änderung des



**Abbildung 4.** Effizienz der Wasserspaltung in Abhängigkeit von der Temperatur, bestimmt anhand der Wasserstoffentwicklung.

Redoxpotentials von Wasser bei höheren Temperaturen zu.<sup>[13,16]</sup> Unser Katalysator spaltet Wasser mit einem höheren Wirkungsgrad als die meisten anderen Halbleitersysteme, die ebenfalls mit sichtbarem Licht arbeiten, aber bislang ohne Ausnahme mit Nachteilen behaftet sind.<sup>[17]</sup> Auf Kunstlicht basierende Messungen zur Effizienzberechnung sind im übrigen mit Vorsicht zu bewerten – die meisten Literaturbeispiele scheinen einer Überschätzung zu unterliegen.<sup>[18]</sup>

In parallel durchgeführten Dunkelreaktionen (Abbildung 4), die vorwiegend auf thermische Weise Wasserstoff nach Gleichung (1) erzeugen, werden nur 4% Wasserstoff im höheren Temperaturbereich gebildet; dies bedeutet, dass die Wasserspaltung in der Lichtreaktion einen Anteil von > 96% hat. Von besonderem Interesse ist dabei, dass der hier verwendete Katalysator durch die Alterung thermisch stabiler wird und weniger Wasserstoff nach Gleichung (1) erzeugt (Abbildung 4).

Ein technisch interessanter Aspekt der Verwendung von  $\text{TiSi}_2$  betrifft die reversible Wasserstoffspeicherung dieses Materials durch Physisorption; so werden etwa 20 mL  $\text{H}_2\text{g}^{-1}$   $\text{TiSi}_2$  bei 30 °C und 5–7 mL  $\text{H}_2\text{g}^{-1}$   $\text{TiSi}_2$  bei 50 °C physisorbiert. Diese Speicherkapazität fällt zwar niedriger aus als bei anderen anorganischen Systemen, z.B. bei Hydridspeicher,<sup>[19]</sup> unser System ist aber technisch einfacher und benötigt niedrigere Temperaturen für die Desorption des Wasserstoffs.

In Standardreaktionen bei Temperaturen unterhalb von 100 °C wird nur Wasserstoff gefunden, und es ist keine Sauerstoffentwicklung detektierbar. Auch Wasserstoffperoxid, das man mechanistisch erwarten könnte, ist weder im Wasser noch in der Gasphase nachweisbar. Tatsächlich wird der Wasserstoff aber sehr effizient vom Katalysator photoadsorbiert und kann unter anderen Bedingungen als der Wasserstoff wieder desorbiert werden – dies ermöglicht eine elegante Trennung der beiden Gase. Eine quantitative Freisetzung des Wasserstoffs (mit einem experimentellen Fehler von  $\pm 15\%$ ) wird beim Erwärmen der Reaktion auf  $\geq 100^\circ\text{C}$  im Dunkeln erreicht (Abbildung 2 sowie Abbildung 7 in den Hintergrundinformationen); diese Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Ein stöchiometrisches  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Verhältnis von 2:1 ist in Phase B der Reaktion zu finden, wobei die anfängliche thermische Wasserstoffentwicklung in Phase A ab-

flacht (max. 12–16 mL; siehe Fußnote [g], Experimente 2–5 in Tabelle 1). Dies ist das erste Beispiel, in dem Sauerstoff bei nur  $\geq 100^\circ\text{C}$  von einer Halbleiteroberfläche freigesetzt werden kann.<sup>[20a]</sup>

In diesem Zusammenhang ist ein Vergleich unserer Resultate mit denjenigen einer aktuellen Studie über die Adsorption von Sauerstoff an  $\text{TiO}_2$  von Interesse. In dieser Studie wurde eine Adsorption in Form einer photochemischen Reduktion des Sauerstoffs angenommen. Es wurden Ab-initio-Rechnungen durchgeführt, als deren Grundlage IR-spektroskopische Daten dienten.<sup>[21]</sup> Die Autoren zogen den Schluss, dass es kaum möglich sein werde, den Sauerstoff von der Oberfläche des Halbleiters zu desorbieren. Die Befunde einer anderen Studie sind den unseren ähnlicher, da hier eine hohe Speicherkapazität für Sauerstoff an  $\text{TiO}_2$  gefunden wurde (ca. 25 Gew.-%).<sup>[20b]</sup> In Analogie zum bekannten Fall des  $\text{CeO}_2$ <sup>[22]</sup> wird vorgeschlagen, dass der Vorgang der Sauerstoffspeicherung und -freisetzung über ein Gleichgewicht zwischen  $\text{TiO}_2$  und einer niedriger oxidierten Spezies verläuft. Eine für unser System vorläufig bestimmte Sauerstoff-Speicherkapazität ergab einen Wert von  $> 15$  Gew.-%.<sup>[13]</sup>

Als Mechanismus postulieren wir, dass im Wasser gelöster Sauerstoff nach der photochemischen Wasseroxidation die katalytischen Zentren (cc1) verlässt und anschließend an den 2–5 nm dicken  $\text{TiO}_2$ -Schichten an der  $\text{TiSi}_2$ -Oberfläche gespeichert wird (siehe XRPD- und XP-Spektroskopie weiter unten); auf diese Weise werden ionische Sauerstoffstapeln gebildet. Diese werden möglicherweise durch Ladungsübertragung zusammengehalten und können im Dunkeln bei höherer Temperatur wieder Sauerstoff freisetzen.

In einem Experiment zur Wasserspaltung wurden Belichtungen unter Standardbedingungen, aber nach Zusatz von 10%  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  zur wässrigen Phase durchgeführt. Nach Freisetzung des Sauerstoffs bei  $\geq 100^\circ\text{C}$  wurde massenspektrometrisch eine Anreicherung von  $^{18}\text{O}_2$  und  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  in der Gasphase gemessen. Diese Messungen ergaben ein Isotopomerieverhältnis von  $^{16}\text{O}_2/^{16}\text{O}^{18}\text{O} = 43:1$  (theoretischer Wert 4.5:1 für 10% Anreicherung); zum Vergleich: Das natürliche Verhältnis in Luft beträgt 249:1 (siehe Abbildung 8 in den Hintergrundinformationen). Ein genaueres Messergebnis ist nur schwer zu erzielen, da bei der Probenhandhabung Luftlecks nur schwer zu vermeiden sind.<sup>[13]</sup> Zudem wurde ein Kohlenstoffdioxid-Signal mit variierenden Intensitäten gefunden (Abbildung 8b in den Hintergrundinformationen), das wir noch nicht zuordnen können.<sup>[13]</sup>

Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD) und Röntgenphotoemissionsspektroskopie (XPS) lieferten Hinweise auf Veränderungen der  $\text{TiSi}_2$ -Struktur bei einer Belichtung in Wasser. Beide Methoden ergänzen sich: XRPD gibt Auskunft über die kristalline Phase des Kernmaterials und XPS über die Beschaffenheit der Oberfläche. Im Schnitt zeigt  $\text{TiSi}_2$  80% kristallinen und 20% amorphen Anteil, wobei ein Teil der Oberfläche mit dünnen Oxidschichten bedeckt ist. Interessanterweise sind auch nach längeren Reaktionszeiten noch  $\text{Ti}^0$ - und  $\text{Si}^0$ -Domänen XP-spektroskopisch nachweisbar. Die Dicke der Oxidschichten nach Kathodenerstäubung kann XP-spektroskopisch sowohl für Titan als auch für Silicium auf nur wenige Molekülschichten geschätzt werden.

**Tabelle 1:** Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung unter Standardbedingungen (in mL) nach verschiedenen Reaktionszeiten.

Exp.	$\text{H}_2^{[a]}$ <b>a</b>	$\text{H}_2^{[b]}$ <b>b = (mL O<sub>2</sub>) × 2</b>	$\text{H}_2^{[c]}$ <b>c = a - b</b>	$\text{O}_2^{[d]}$
1 <sup>[e]</sup>	6	< 6	< 6	< 3 <sup>[h,j]</sup>
2	24	10	14 <sup>[g]</sup>	5 <sup>[i]</sup>
3	40	24	16 <sup>[g]</sup>	12 <sup>[i]</sup>
4	42	30	12 <sup>[g]</sup>	15 <sup>[i]</sup>
5 <sup>[f]</sup>	112	96	16 <sup>[g]</sup>	48 <sup>[i]</sup>

[a] Gesamtvolumen in der Gasphase. [b] Von der Wasserspaltung gemäß den Gleichungen (2) und (3). [c] Über Gleichung (1). [d] Aus Speicherung. Gasphase und < 3 mL im Wasser gelöster Sauerstoff. [e] Siehe Abbildung 7 in den Hintergrundinformationen. [f] Siehe Abbildung 2. [g] In diesen Reaktionen wird kein weiterer Anstieg der thermischen Wasserstoffbildung gefunden, d.h., diese Werte bleiben innerhalb des Messfehlers von  $\pm 15\%$  konstant. [h] Unterhalb der Detektionsgrenze. [i] Desorption bei  $\geq 100^\circ\text{C}$  im Dunkeln.

Die Röntgenstrukturanalyse einer Probe, die 1000 h bei 60°C unter Standardbedingungen lief, zeigt verschiedene kristalline Phasen<sup>[23]</sup> (Abbildung 9 in den Hintergrundinformationen) und ist unverändert gegenüber der des Ausgangsmaterials. Die Hauptkomponente ist dabei  $\text{TiSi}_2$  nebst geringeren Anteilen an  $\text{TiSi}$ ,  $\text{Si}$  und  $\text{Ti}$ . Im kristallinen Bereich konnten mit XRPD keine Reflexe für  $\text{SiO}_2$ - oder  $\text{TiO}_2$ -Phasen gefunden werden.

Nach dem schrittweisen Entfernen der Oxidschichten durch Kathodenerstörung mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen (XPS) wird, wie in Abbildung 5 gezeigt, der metallische Anteil an der Zu-

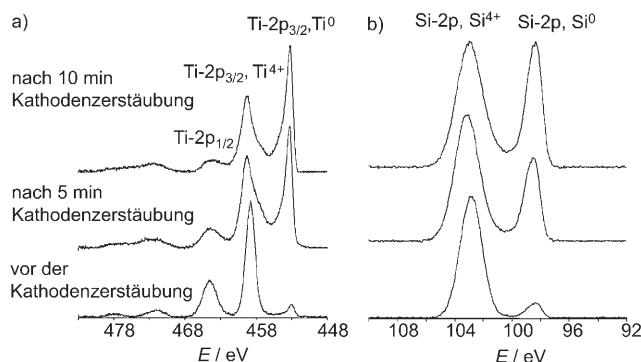


Abbildung 5. XP-Spektren vor und nach der Kathodenerstörung des Katalysators mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen.

sammensetzung der Oberfläche größer, und nach 10 min wird das Verhältnis der Oxide zu den metallischen Anteilen konstant. Die XP-Spektren in Abbildung 5 zeigen die Ti-2p-Photosignale vor und während der Kathodenerstörung (a) zusammen mit den entsprechenden Signalen für Si-2p (b). Der Ti-Si-Bindung können nur schwache Photosignale zugeordnet werden. Selbst nach längerer Reaktionsdauer verändert sich die Katalysatorstruktur dem XP-Spektrum zufolge nicht merklich.

Die Tatsache, dass die Oxide durch XRPD nicht zu beobachten sind, wohl aber XP-spektroskopisch detektiert werden können, könnte zum einen bedeuten, dass sie (falls kristallin) weniger als 2–5 nm dick sind und damit ein zu geringes Diffraktionsvolumen ergeben. Zum anderen könnten die Oxidphasen auch amorph sein. Für Proben nach 200 h Reaktionszeit wurden keine merklichen Änderungen der Signalintensitäten mittels XPS festgestellt, was bedeutet, dass das Katalysatormaterial chemisch stabil geworden war.

Zusammenfassend konnten wir erstmals zeigen, dass das relativ preisgünstige und gut zugängliche Halbleitermaterial  $\text{TiSi}_2$ , das nur einen geringen Oxidanteil enthält, die Grundlage für den In-situ-Aufbau eines Katalysators zur Wasserspaltung und zur Herstellung von Wasserstoff bilden kann. Dieser Katalysator hat den Vorteil, einen breiten Bereich des Sonnenspektrums zu absorbieren.

Ein katalytischer Reaktionsverlauf konnte anhand folgender Befunde nachgewiesen werden:

- Die Wasserstoffentwicklung überschreitet die Stöchiometrie, die der nichtkatalytischen Reaktion (1) entsprechen und zur Oxidbildung führen würde.

- Wasserstoff und Sauerstoff entstehen im Verhältnis von 2:1.
- $^{18}\text{O}$ -markierter Sauerstoff wird in der Gasphase von Reaktionen nachgewiesen, die mit  $^{18}\text{O}$ -angereichertem Wasser durchgeführt wurden.

Die katalytischen Zentren für die Wasseroxidation (**cc1**) und Wasserstoffbildung (**cc2**) werden innerhalb der ersten Reaktionsstunden auf der  $\text{TiSi}_2$ -Oberfläche in Gegenwart von Licht und einer kleinen Menge Sauerstoff gebildet; dies würde den Bedingungen einer Photooxidation entsprechen. Eine schädliche weitere Oxidation des Silicids wird durch effiziente Passivierung der Katalysatoroberfläche in Wasser in Form einer sehr dünnen Oxidschicht verhindert. Wasserstoff wird teilweise und Sauerstoff vollständig bei Temperaturen unterhalb von 100°C und in Gegenwart von Licht gespeichert. Bei  $\geq 100^\circ\text{C}$  im Dunkeln lässt sich der Sauerstoff freisetzen – dies ist die bisher niedrigste Temperatur für die Desorption von molekularem Sauerstoff von einer Halbleiteroberfläche. Dieser Vorgang sollte zudem exotherm sein und zusätzliche Energie durch Volumenausdehnung liefern.<sup>[13]</sup>

Dieser wichtige Befund einer reversiblen Photoadsorption von Sauerstoff bildet die Grundlage für eine elegante Methode zur einfachen und sauberen Trennung der Reaktionsprodukte Sauerstoff und Wasserstoff, da beide Gase unterschiedliche Adsorptions- und Desorptionseigenschaften aufweisen. Der Katalysator hat sich bisher als stabil über einen Zeitraum von mindestens fünf Monaten erwiesen – die XP- und XRPD-Daten versprechen jedoch eine noch größere Lebensdauer. Kürzlich wurden erste Versuche im Freien unter Einstrahlung von gebündeltem Sonnenlicht mithilfe eines Konzentrators erfolgreich durchgeführt.

## Experimentelles

Standardbedingungen: Suspensionen von  $\text{TiSi}_2$  in tridestilliertem oder Leitungswasser (mit gleichem Resultat) bei pH 7 wurden bei 50–85°C in einem gasdicht verschlossenen Rundkolben (Gummiseptum) mit einem Magnetrührer gerührt. Die Reaktionen erfolgten unter Stickstoff, ohne das Wasser vorher zu entgasen. Alternative Reaktionen unter Argon lieferten ähnliche Resultate. Wir bevorzugten allerdings Stickstoff, weil wir es als Referenzgas in der gaschromatographischen (GC-)Analyse verwenden konnten. Als Lichtquelle fungierten extern angebrachte Halogenlampen, die das Licht im Bereich von 310 bis 800 nm (Hauptbereich bei 380 bis 780 nm) emittieren und somit das Lichtspektrum des Sonnenlichts sehr gut nachahmen. Die Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung wurde durch GC (WLD-Detektor; Säule: Rt-Msieve 13X, 30 m, S-40) mit Stickstoff als Referenzgas bestimmt. Der bei den Reaktionen entstandene Überdruck wurde in Intervallen abgelassen (siehe gestrichelte Linien in Abbildung 2 und in den Hintergrundinformationen, Abbildung 7). Die Reaktionen wurden mit 2 g<sup>[24]</sup>  $\text{TiSi}_2$  (Alfa) in 150 mL Wasser durchgeführt; damit wird eine 100-proz. Lichtabsorption auf 20  $\text{cm}^2$  des Reaktionsgefäßes sichergestellt, und zudem ermöglicht diese überkatalytische Menge an  $\text{TiSi}_2$  eine optimale Speicherung von Sauerstoff im Bereich von 50 bis 85°C.

Eingegangen am 13. April 2007,  
veränderte Fassung am 15. Juni 2007  
Online veröffentlicht am 5. September 2007

**Stichwörter:** Halbleiter · Heterogene Katalyse · Oberflächenchemie · Photochemie · Wasserspaltung

[1] Patentanmeldung: „Generation of Hydrogen and Oxygen from Water and Storage thereof with Silicides“: M. Demuth, P. Ritterskamp, Anmeldung 10 2005 040 255.0 (Deutschland) und PCT-Anmeldung EP2006/008333.

[2] a) A. J. Bard, M. A. Fox, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 141–145; b) N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 52–67; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 52–66; c) K. Rajeshwar, *J. Appl. Electrochem.* **2007**, *37*, 765–787.

[3] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37–38.

[4] H. Kato, A. Kudo, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5029–5034.

[5] K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe, H. Arakawa, *Chem. Commun.* **2002**, 2416–2417.

[6] K. Maeda, T. Takata, M. Hara, N. Saito, Y. Inoue, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8286–8287.

[7] K. Maeda, K. Teramura, T. Takata, M. Hara, N. Saito, K. Toda, Y. Inoue, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20504–20510.

[8] K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Nature* **2006**, *440*, 295.

[9] a) S. P. Murarka, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1983**, *13*, 117–137; b) *Silicides—Fundamentals and Applications* (Hrsg.: L. Miglio, F. d'Heurle), World Scientific, Singapore, **2000**.

[10] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 889–890.

[11] Wir danken Prof. H. Kisch und Dipl.-Chem. J. Eberl (Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg) für die Bestimmung der Quasi-Fermi-Zustände.

[12] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* **2004**, *32*, 33–177.

[13] Unveröffentlichte Ergebnisse.

[14] Beispiel einer Berechnung des Wirkungsgrades  $\eta$ :  $E_{\text{aus}} = 1.05 \times 10^{-4} \text{ kWh}$  (35 mL H<sub>2</sub>/24 h);<sup>[15]</sup>  $E_{\text{ein}} = k E_{\text{Lampe}} a$  ( $k$  = Verlust an Lichtenergie zwischen Lampe und Reaktionsgefäß =  $5 \times 10^{-2}$ , gemessen mit einem Photon-Control-Wattmeter;  $E_{\text{Lampe}} = 2.7 \times 10^{-3} \text{ kWh cm}^{-2}$ ; belichtete Fläche  $a = 20 \text{ cm}^2$ );  $\eta = E_{\text{aus}}/E_{\text{ein}} 100 = 1.05 \times 10^{-4}/2.7 \times 10^{-3} \times 100 = 3.88\%$ .

[15] <http://www.airproducts.com/Products/LiquidBulkGases/Hydrogen/HydrogenProperties.htm>.

[16] S. Licht, *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**, *30*, 459–470.

[17] In einem Beispiel wird ein Wirkungsgrad von 2.5% erzielt, dies jedoch in einem kleinen Wellenlängenbereich von 420–440 nm bei offenbar kurzer Lebensdauer des Katalysators (Lit. [8]); alle anderen Wirkungsgrade liegen unterhalb von 1% (Lit. [7,25]). Eine Weiterentwicklung des photoelektrischen Grätzel-Prinzips, das einem Mehrkomponentensystem entspricht (Lit. [26]), verwendet einen Elektrolyten nebst Farbstoffen zur Verbesserung der Lichtabsorption; beides sind Komponenten, die nicht lichtstabil sind (es wird ein Wirkungsgrad von 8% angegeben, Lit. [27]).

[18] A. B. Murphy, P. R. F. Barnes, L. K. Randeniya, I. C. Plumb, I. E. Grey, M. D. Horne, J. A. Glasscock, *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, *31*, 1999–2017.

[19] J. M. Bellosta von Colbe, W. Schmidt, M. Felderhoff, B. Bogdanovic, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3745–3747; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3663–3665.

[20] a) Desorption des Sauerstoffs von Lanthaniden bei 600°C: M. Machida, T. Kawano, M. Eto, D. Zhang, K. Ikeue, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 954–960; b) reversible Speicherung von Sauerstoff, auf die indirekt anhand der Oxidation von Kohlenwasserstoffen durch mit Sauerstoff angereichertes TiO<sub>2</sub> geschlossen wird: V. V. Sinel'niko, N. N. Tolkachev, A. Yu Stakheev, *Kinet. Catal.* **2005**, *46*, 550–554, zit. Lit. [10–14].

[21] a) G. Mattioli, F. Filippini, A. M. Bonapasta, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13772–13780; b) H. Gerischer, A. Heller, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 113–118.

[22] J. Kaspar, P. Fornasiero, N. Hockey, *Catal. Today* **2003**, *77*, 419.

[23] ICDD (2005–2006). PDF-2. International Centre for Diffraction Data.

[24] Die relativ große Menge an TiSi<sub>2</sub> wird für eine effiziente Sauerstoffspeicherung eingesetzt, obwohl prinzipiell 3.5% dieser Menge ausreichen würden.

[25] K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe, H. Arakawa, *Chem. Commun.* **2005**, 2416–2417.

[26] M. Grätzel, *Nature* **2001**, *414*, 338–344.

[27] <http://www.hydrogensolar.com/november24.html>.