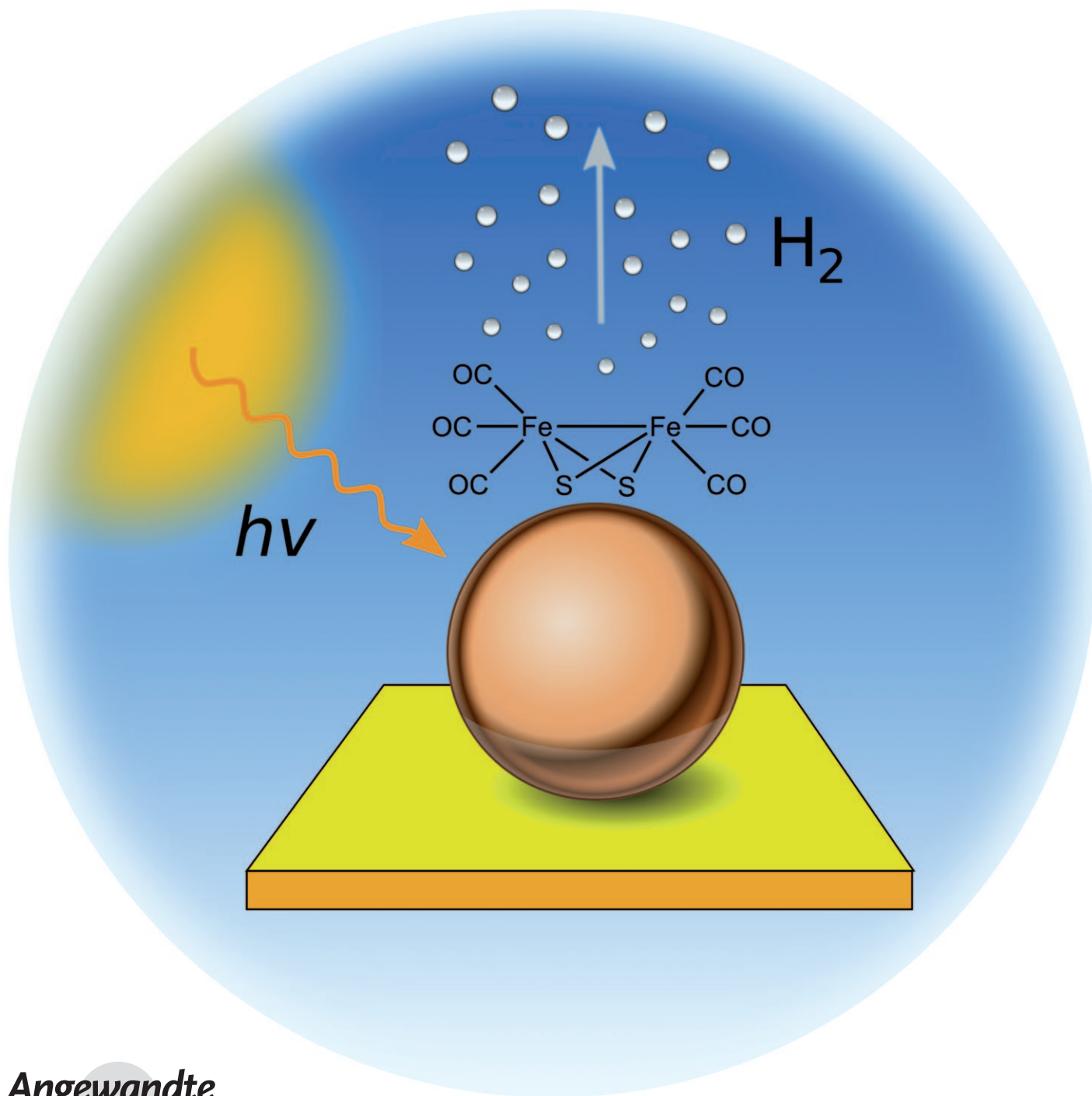


Spaltung von Wasser durch sichtbares Licht: eine Nanophotokathode für die Produktion von Wasserstoff**

Thomas Nann,* Saad K. Ibrahim, Pei-Meng Woi, Shu Xu, Jan Ziegler und Christopher J. Pickett*



Die effiziente Produktion von Brennstoffen mithilfe von Sonnenenergie ist unabdingbar für die Deckung des zukünftigen Bedarfs an Energie ohne Einsatz fossiler Brennstoffe. Wasserstoff, der durch Spaltung von Wasser mit Sonnenlicht erzeugt wurde, ist als „sauberer“ Energieträger äußerst interessant. Es wurden bereits zahlreiche Versuche zur Konstruktion von praktikablen molekularen und biomolekularen Systemen für die Produktion von Photo-Wasserstoff unternommen.^[1] Üblicherweise werden für die Konstruktion solcher Systeme Tris(bipyridin)ruthenium, Zinkporphyrin oder verwandte molekulare Materialien als Photosensibilisatoren in Verbindung mit einem gebundenen oder freien Elektrokatalysator oder enzymatischen System verwendet.^[2–4] Solche Systeme sind jedoch teuer und haben eingeschränkte Lebensdauern, die zumindest teilweise auf die intrinsische Reaktivität der organischen N-Liganden in der Radikalanionenform ihres angeregten Zustands und die damit verbundenen Photoabbauwege zurückgeführt werden können.^[5,6]

Wir stellen hier eine preiswerte und umweltfreundliche, nanoskalige Kombination von anorganischen Bausteinen mit einem ebenfalls kostengünstigen Elektrokatalysator vor, die aus häufig vorkommenden Elementen besteht. Dieses System stellt eine stabile photoelektrochemische Plattform für die Produktion von Wasserstoff zur Verfügung. Zunächst wurde Schicht für Schicht eine Anordnung vernetzter Indiumphosphid(InP)-Nanokristalle aufgebaut. Anschließend wurde ein Eisen-Schwefel-Elektrokatalysator eingebracht. Eisen-Schwefel-Carbonylverbindungen, die Ähnlichkeiten zur aktiven Untereinheit der FeFe-Hydrogenase aufweisen, zeigten bei der Reduktion von Protonen zu Wasserstoff im Dunkeln und in nichtwässrigen Elektrolytlösungen elektrokatalytisches Verhalten, wenn man Potentiale zwischen -0.7 und 1.4 V gegen die Standardkalomelektrode (SCE) anlegt.^[7,8] Wir haben aus dieser Familie von Verbindungen $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2]$ ausgewählt, das Sulfidbrücken enthält. Diese Brücken sind möglicherweise in der Lage, an Indium zu binden und Protonen photoelektrochemisch in einer Festkörperanordnung bei moderaten Potentialen von -0.9 V gegen SCE zu reduzieren. Mit diesem System erreichten wir eine photoelektrochemische Effizienz von über 60%, was einem Durchbruch auf diesem Forschungsgebiet gleichkommt.

Zunächst weisen wir nach, dass $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2]$ in der Lage ist, die Lumineszenz von InP-Nanokristallen zu löschen. Im Anschluss zeigen wir mithilfe von Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR), dass eine dreidimensionale Anordnung von InP-Nanokristallen und dem aktiven Kom-

plex auf einem Goldsubstrat aufgebaut werden kann. Schließlich demonstrieren wir, dass dieser Aufbau in einem wässrigen Elektrolyten bei Überspannungen, die deutlich über dem Gleichgewichtspotential der Protonenreduktion bei pH 7 unter Lichtausschluss liegen, einen beträchtlichen Photostrom erzeugen kann.

Die InP-Nanokristalle wurden gemäß einer unserer publizierten Methoden als Nanopartikel mit 5 nm Durchmesser, einem Emissionsmaximum bei 600 nm und einer Emissionshalbhöhenbreite von etwa 80 nm hergestellt.^[9,10] Diese Nanokristalle wurden in Toluol dispergiert, wobei Hexadecylamin (HDA) und die Zinksalze der Fettsäuren Stearinsäure und Undecansäure als Oberflächenliganden verwendet wurden. Wir beobachteten, dass die Lumineszenz der InP-Nanopartikel in Dispersion in Toluol in der Gegenwart des einfachen Analogons der aktiven Untereinheit der FeFe-Hydrogenase – $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2]$ – unter sauerstofffreien Bedingungen gelöscht wird. Diese Löschung lässt darauf schließen, dass der Eisen-Schwefel-Komplex an den InP-Photosensibilisator bindet. Abbildung 1 zeigt den zeitlichen Verlauf der

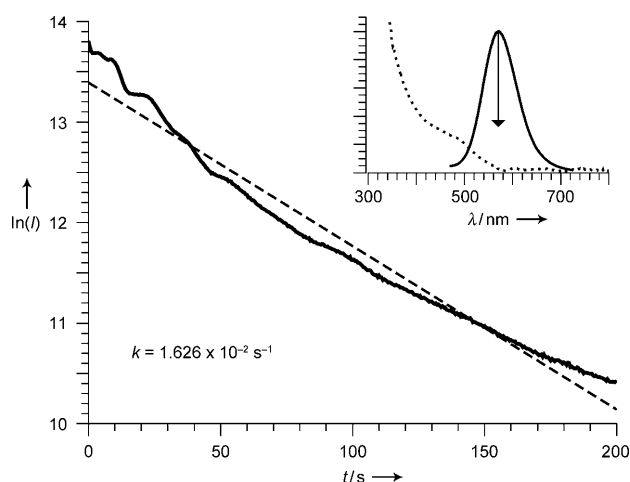


Abbildung 1. Lumineszenzlöschung von InP-Quantenpunkten durch $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2]$ in Toluol. Der Vorgang folgt grob einer Kinetik erster Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstanten k . Einschub: UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenzspektren von InP-Quantenpunkten in Cyclohexan.

Photolumineszenzintensität der InP-Nanokristalle, wenn diese $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2]$ in Toluol ausgesetzt werden. Diese Beobachtung ist in Einklang mit einem langsamen Austausch von Oberflächenliganden mit dem $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2]$ -Komplex. Die Photolumineszenz der Quantenpunkte wurde vollständig gelöscht, wenn sich das System im Gleichgewicht befand und eine ausreichende Konzentration an $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2]$ vorhanden war. Die Löschung der Lumineszenz kann durch Ladungstransfer, strahlungslosen Energietransfer oder das Einbringen von Defektzuständen in die InP-Bandstruktur durch $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2]$ hervorgerufen worden sein.

Die Nanokathodenanordnung wurde folgendermaßen aufgebaut: Zunächst wurden Goldelektroden mit einer chemisorbierten Monolage von 1,4-Benzoldithiol modifiziert, die die Anbindung einer ersten Schicht von InP-Nanokristallen

[*] Prof. Dr. T. Nann, Dr. S. K. Ibrahim, P.-M. Woi, Dr. S. Xu, Dr. J. Ziegler, Prof. Dr. C. J. Pickett
Energy Materials Laboratory, School of Chemistry, University of East Anglia, Norwich NR4 7TJ (Großbritannien)
Fax: (+44) 1603-59-2003
E-Mail: t.nann@uea.ac.uk
c.pickett@uea.ac.uk

[**] T.N. dankt der Royal Society für einen Wolfson Merit Award. Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung unterstützt. P.-M.W. wurde von der University of Malaya, Kuala Lumpur, unter dem Fundamental Research Grant Scheme (FP086-2007C) unterstützt.

ermöglichte. Ein schichtweiser Aufbau der Nanopartikelanordnung wurde erreicht, indem die Goldelektrode abwechselnd der Dithiollösung und der Nanokristalllösung ausgesetzt wurde. Schließlich wurden die $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2]$ -Komplexe in die Anordnung eingebracht, indem die modifizierte Elektrode einer Lösung von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2]$ in Toluol ausgesetzt und abschließend gründlich mit Toluol gewaschen wurde. Abbildung 2 zeigt den schematischen Aufbau der modifizierten Goldelektrode.

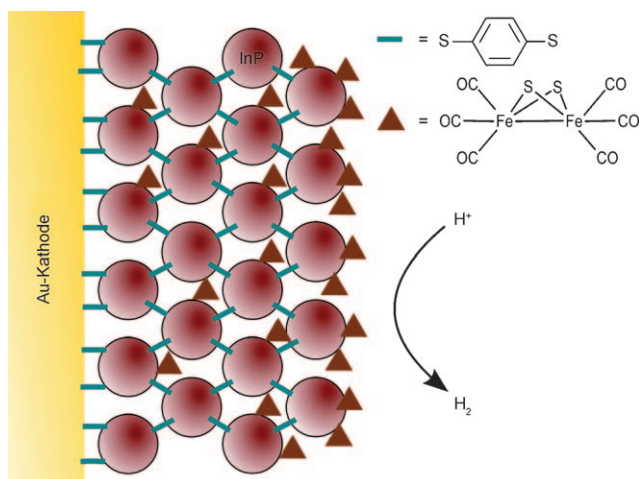


Abbildung 2. Schematischer Querschnitt einer mit InP-Nanokristallen und $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2]$ modifizierten Goldelektrode.

Die Adsorption des $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2]$ -Komplexes auf/in die Nanokristallanordnung wurde durch FTIR-Spektroskopie in (diffuser) Reflexion bestätigt. Abbildung 3 zeigt das Spektrum der Carbonylstreckschwingungsregion für den freien, gelösten und den gebundenen Komplex. Die „Inversion“ des Spektrums ist eine Konsequenz einer Oberflächenverstärkung, die im Zusammenhang mit IR-aktiven Molekülen steht, die an leitfähige Nanopartikel gebunden sind.^[11,12] Es konnte eine leichte Aufweitung der Bandbreite und eine minimale Verschiebung der Carbonylabsorptionsfrequenzen beobachtet werden, was auf eine schwache Chemisorption des Komplexes innerhalb der Nanopartikelstruktur schließen lässt.

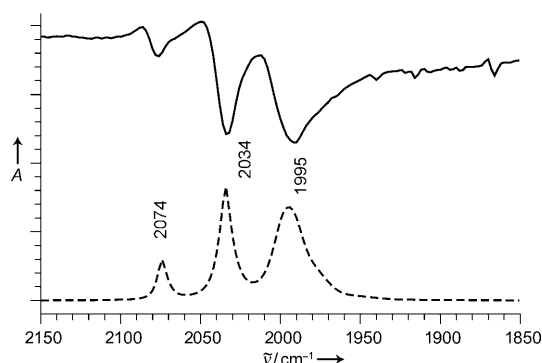


Abbildung 3. FTIR-Spektren der Carbonylstreckschwingungsregion des $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2]$ -Komplexes in Lösung (----) und gebunden an den InP-Nanopartikelfilm (—). Die „Inversion“ des Spektrums weist auf CO hin, das an leitfähige Nanopartikel gebunden ist.^[11,12]

Abbildung 4 zeigt den Photostrom (unter Bestrahlung), der an einer InP-Anordnung (zehn Lagen) gemessen wurde, die den $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2]$ -Elektrokatalysator enthielt und in eine wässrige 0.1M NaBF_4 -Lösung mit pH 7 bei einem Potential

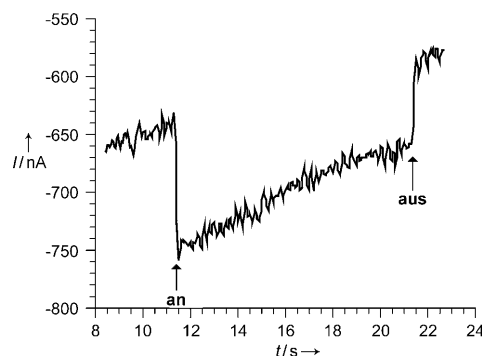


Abbildung 4. Photostrom bei einem Potential von -400 mV gegen $\text{Ag}|\text{AgCl}$ in 0.1 M NaBF_4 unter Bestrahlung mit einer 395-nm-Leuchtdiode. Die Fläche der Elektrode beträgt 0.4 cm^2 .

von -400 mV gegen $\{\text{Ag}|\text{AgCl}, 3 \text{ M } [\text{NaCl}]\}$ eingetaucht war. Abbildung 5 bildet die Photoströme ab, die bei verschiedenen Überspannungen an der InP/Katalysator-Elektrode und entsprechenden Kontrollen gemessen wurden. Auch diese Werte

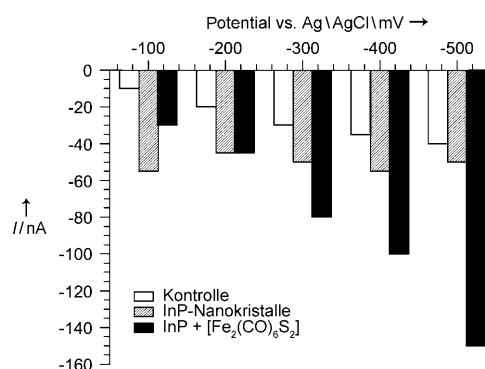


Abbildung 5. Photostrom bei verschiedenen Potentialen an der Arbeitselektrode (Fläche 0.4 cm^2).

belegen, dass ein bedeutender photokatalytischer Strom nur an einer kompletten InP/Katalysator-Anordnung feststellbar ist. Bei einem Potential, das über 250 mV positiv zum Gleichgewichtspotential des H_2/H^+ -Paares bei pH 7 liegt, konnte der maximale Photostrom beobachtet werden. Die Photoströme, die an der blanken Goldelektrode und der InP-Anordnung gemessen wurden, können auf den gut dokumentierten photoelektrischen Effekt zurückgeführt werden.^[13] Der Dunkelstrom ist vermutlich auf die Reduktion von Sauerstoffspuren im Elektrolyten zurückzuführen.

Der Photostrom konnte bei einem Potential von -400 mV mindestens eine Stunde lang ohne Verminderung aufrecht erhalten werden, was die Robustheit des Systems belegt. (In der Praxis wurde bei längeren Zeiträumen eine leichte Erhöhung des Stromes beobachtet). Die Elektrolysen wurden in

einer geschlossenen Zelle gemäß Abbildung 6 durchgeführt, was es uns ermöglichte, die Gase im Gasraum über der Elektrolytlösung durch Gaschromatographie zu analysieren. Die rechte Seite von Abbildung 6 zeigt das Energiediagramm der Photokathode und den vorgeschlagenen Mechanismus für

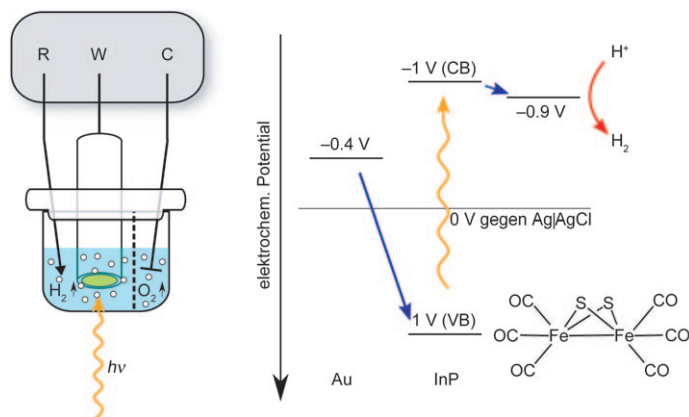


Abbildung 6. Geschlossene elektrochemische Zelle (links; R = Referenzelektrode, W = Arbeitselektrode, C = Gegenelektrode) und Energiediagramm (rechts; Redoxpotentiale der Komponenten der Photokathode; Potentiale sind gegen Ag|AgCl (3 M NaCl) dargestellt). CB = Leitungsband, VB = Valenzband.

die photokatalytische Reduktion von Protonen. Nachdem $2.58 \mu\text{C}$ ($\pm 10\%$) Ladung durch die Arbeitselektrode geflossen waren, wurden gaschromatographisch 16.2 nmol H_2 im Gasraum über der Elektrolytlösung gemessen. Dies entspricht einer Stromausbeute von etwa 60 % (bei Kontrollexperimenten wurde kein Wasserstoff gemessen).

Der Mechanismus der Photoproduktion von Wasserstoff beruht vermutlich auf der Absorption von einfallenden Photonen durch die InP-Nanokristalle und der Anregung von Elektronen in das Leitungsband der Halbleiternanopartikel. Diese Elektronen werden anschließend vom Leitungsband, dessen Potential etwa bei -1.0 V gegen Ag|AgCl^[14] liegt, in das LUMO des katalytischen Eisenkomplexes (ca. -0.90 V gegen Ag|AgCl) transferiert, was die Reduktion von Protonen auslöst. Der Mechanismus der elektrokatalytischen Produktion von Wasserstoff umfasst wahrscheinlich FeH- und/oder SH-Intermediate.^[15,16] Die Löcher, die durch die Anregung von Elektronen im Valenzband der Nanokristalle erzeugt werden, werden sofort durch Elektronen aus dem darunter liegenden Goldsubstrat gefüllt, das bei seinem Potential von -400 mV gegen Ag|AgCl gehalten wird. Dieser Mechanismus ist auf der rechten Seite von Abbildung 6 dargestellt.

Wir haben ein robustes und effizientes System entdeckt, das die photoelektrochemische Produktion von Wasserstoff ermöglicht. Das System benötigt keine angeregten Zustände organischer Moleküle/Liganden, wie die meisten der aktuellen alternativen Lösungsansätze. Das gesamte System besteht aus preiswerten und ungiftigen Elementen und könnte eine vielversprechende Alternative für die industrielle Produktion von Wasserstoff bieten.

Experimentelles

Alle (photo)elektrochemischen Experimente wurden mit einem HEKA-Electronics-Potentiostat PG 310 in 0.1 M wässriger NaBF_4 -Elektrolytlösung durchgeführt. Die elektrochemische Zelle war eine Zwei-Kammer-Anordnung, die unter Stickstoff bei Raumtemperatur gehalten wurde. Die Platingegenelektrode wurde durch eine Fritte von der Hauptkammer getrennt, sodass sich dort produzierter Sauerstoff nicht mit dem Wasserstoff, der an der Arbeitselektrode erzeugt wurde, mischen konnte. Arbeitselektroden wurden durch Aufdampfen von 200 nm Gold auf Glasscheiben hergestellt. Alle Elektroden wurden vor Gebrauch gründlich mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

Die Photolumineszenz der Quantenpunkte wurde mit einem FluoroLog-3-Spektrometer von Horiba Jobin aufgenommen. Die Beleuchtung der Arbeitselektrode erfolgte mit einer selbstgefertigten Hochleistungs-Leuchtdiodenanordnung in Reflexion wurden auf einem Perkin-Elmer-BX-Einstrahl-Spektrometer aufgezeichnet, wobei die modifizierten Goldelektroden als Substrat verwendet wurden. Der entstandene Wasserstoff wurde mithilfe eines Hewlett-Packard-5890-series-II-Gaschromatographen mit einem thermischen Leitfähigkeitsdetektor und einem $5\text{-}\text{\AA}$ -Molekularsieb ($80\text{--}100 \text{ mesh}$) in einer 2-m -Säule bei 60°C mit Argon als Trägergas gemessen.

Modifizierung der Elektroden: Alle Versuche wurden unter anaeroben Bedingungen mit frisch destillierten, entgastem Lösungsmitteln durchgeführt (M-Braun-Lab-Star-Handschuhkasten, 0.01 ppm O_2). Zunächst wurden die Elektroden mit einer Monolage eines Dithiols beschichtet. Dies wurde erreicht, indem $10 \mu\text{l}$ einer 1 mm $1,4\text{-Benzoldithiol}$ -Lösung in Toluol auf der Elektrodenoberfläche aufgebracht wurden. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde die Elektrode gründlich mit Toluol gereinigt. Danach wurde die Elektrode mit $10 \mu\text{l}$ einer InP-Nanokristall-Lösung in Toluol versetzt, das Lösungsmittel abgedampft und die Elektrode mit Toluol gewaschen. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis zehn Lagen an Nanopartikeln auf die Elektrode aufgebracht waren. Schließlich wurde der $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2]$ -Komplex in die Struktur eingebracht, indem die modifizierte Elektrode über Nacht in eine 3 mm Lösung des Komplexes in Toluol eingelegt und anschließend wiederum gründlich mit Toluol gereinigt wurde.

Elektrolyse: Die Elektrolyse erfolgte in einer geschlossenen photoelektrochemischen Zelle, die in einer Drei-Elektroden-Anordnung betrieben wurde. Als Gegenelektrode wurde ein Platingewebe (durch eine Fritte von der Hauptkammer der Zelle getrennt) und als Referenzelektrode Ag|AgCl (3 M NaCl) verwendet, wie in Abbildung 6 (links) dargestellt. Vor der Elektrolyse wurde die gesamte Zelle mit Stickstoff befüllt und mit einer wässrigen 0.1 M NaBF_4 -Lösung versehen. Die modifizierte Photokathode (0.4 cm^2) wurde mit der Gegen- und Referenzelektrode in die Zelle eingebracht. Die Photokathode wurde mit einer 395-nm -Leuchtdiodenanordnung 60 min bestrahlt, während das Potential der Arbeitselektrode konstant bei -400 mV gegen Ag|AgCl gehalten und die Lösung leicht gerührt wurde. Proben wurden im Gasraum über der Elektrolytlösung mit einer gasdichten Spritze entnommen und durch Gaschromatographie analysiert.

Eingegangen am 6. November 2009

Online veröffentlicht am 5. Februar 2010

Stichwörter: Elektrochemie · Katalyse · Nanopartikel · Quantenpunkte · Wasserspaltung

[1] A. J. Bard, M. A. Fox, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 141–145.

[2] A. Fihri, V. Artero, M. Razavet, C. Baffert, W. Leibl, M. Fontecave, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 574; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 564–567.

- [3] Y. Na, M. Wang, J. Pan, P. Zhang, B. Åkermark, L. Sun, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2805–2810.
 - [4] E. Reisner, J. C. Fontecilla-Camps, F. A. Armstrong, *Chem. Commun.* **2009**, 550–552.
 - [5] Z. J. Fuller, W. D. Bare, K. A. Kneas, W. Xu, J. N. Demas, B. A. DeGraff, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 2670–2677.
 - [6] A. A. Gorman, M. A. J. Rodgers, *Chem. Soc. Rev.* **1981**, *10*, 205–231.
 - [7] C. Tard, C. J. Pickett, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2245–2274.
 - [8] F. Gloaguen, T. B. Rauchfuss, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 100–108.
 - [9] S. Xu, S. Kumar, T. Nann, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1054–1055.
 - [10] S. Xu, J. Ziegler, T. Nann, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2653–2656.
 - [11] Q. Chen, S. Sun, J. Yan, J. Li, Z. Zhou, *Langmuir* **2006**, *22*, 10575–10583.
 - [12] X. Zhou, Q. Chen, Z. Zhou, S. Sun, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, *9*, 2392–2397.
 - [13] G. Y. Kolbasov, V. S. Kublanovskii, T. A. Taranets, K. I. Litovchenko, *Russ. J. Electrochem.* **2002**, *38*, 651–654.
 - [14] S. Kumar, R. Thomann, T. Nann, *J. Mater. Res.* **2006**, *21*, 543–546.
 - [15] T. D. Weatherill, T. B. Rauchfuss, R. A. Scott, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1466–1472.
 - [16] C. Tard, X. Liu, S. K. Ibrahim, M. Bruschi, L. D. Gioia, S. C. Davies, X. Yang, L. Wang, G. Sawers, C. J. Pickett, *Nature* **2005**, *433*, 610–613.
-