

Solare Wasserspaltung bei $\lambda = 600$ nm: ein weiterer Schritt hin zu nachhaltiger Wasserstofferzeugung**

Jinshui Zhang und Xincheng Wang*

Photokatalyse · Oxynitride · Solare Wasserstofferzeugung · Oberflächen-Engineering · Wasserspaltung

Die Suche nach ausreichenden Mengen sauberer Energie ist eine der wichtigsten und – wegen des zunehmenden weltweiten Energiebedarfs bei gleichzeitiger Erschöpfung der fossilen Brennstoffreserven sowie aus Gründen des Umweltschutzes – zusätzlich drängendsten Aufgaben unserer Zeit.^[1] Seit langem gilt Sonnenlicht als ideale alternative Energiequelle, sofern man dieses Licht einfangen, umwandeln und auf erneuerbare Art speichern kann. Nach derzeitigem Wissensstand fällt Sonnenlicht mit einer Leistung von etwa 120000 Terawatt (TW) auf die Oberfläche der Erde ein, was nicht nur die aktuell auf der Welt benötigte Leistung von 13 TW weit überschreitet, sondern auch den für das Jahr 2050 extrapolierten Leistungsbedarf, der selbst unter der Voraus- sage aggressivsten Energieverbrauchs bei weniger als 30 TW erwartet wird.^[1a,c] Vor diesem Hintergrund ist das Licht der Sonne tatsächlich eine überzeugende Lösung für unseren zukünftigen Bedarf an sauberer Energie. Allerdings sind die geringe Energiedichte von 1000 W m^{-2} , der Tag-Nacht-Zyklus und die Abschirmung durch Wolken ernsthafte Probleme, die es für eine robuste und kosteneffiziente Sammlung und Umwandlung von Sonnenlicht zu überwinden gilt.^[1]

Solar durch photokatalytische Wasserspaltung produzierter Wasserstoff gilt als sauberer und prinzipiell unendlich verfügbarer chemischer Brennstoff, der als nachhaltiger Reaktant in Brennstoffzellen sowie als Ausgangsprodukt für die Herstellung von chemischen Verbindungen fungieren könnte.^[1d] Seit der Entdeckung des Honda-Fujishima-Effekts^[2] im Jahr 1972 sind unzählige Experimente durchgeführt worden, um stabile Systeme mit pulverförmigen Photokatalysatoren, die meistens auf Metalloxiden und -(oxi)nitriden beruhen, herzustellen und so Wasser stöchiometrisch in H_2 und O_2 aufzuspalten.^[3] Tatsächlich wurden in den letzten 40 Jahren bedeutende Fortschritte bei der Wasserspaltung erzielt. So

beträgt beispielsweise die beste Quantenausbeute bei der Wasserspaltung 57 %, wobei ein $\text{NiO}/\text{La}:\text{NaTaO}_3$ -Katalysator unter Verwendung von UV-Licht mit einer Wellenlänge von $\lambda = 270$ nm eingesetzt wurde;^[4a] die höchste Quantenausbeute bei der Anwendung von sichtbarem Licht (hier $\lambda = 420.5$ nm) liegt bei 6.3 % und wurde durch eine Zweiphotonenanregung (ein Z-Schema) mit einem System erreicht, das auf Pt/WO_3 - und $\text{Pt}/\text{ZrO}/\text{TaON}$ -Photokatalysatoren basierte.^[4b] Allerdings konnten bisher keine Photokatalysatoren erhalten werden, die sowohl eine hohe Quantenausbeute als auch eine hohe Nutzungseffizienz von Sonnenlicht aufweisen, wodurch sich für eine praktikable Anwendung der Photokatalyse zur Gewinnung solarer Energie ein echtes Hindernis ergibt.^[3]

Um das Ziel einer Energieumwandlungseffizienz von 10 % zu erreichen und so die Grundlagen für eine ökonomische Produktion von solar erzeugtem Wasserstoff zu legen, müssen Photokatalysatoren zur Wasserspaltung auch im längerwelligen sichtbaren Bereich mit genügender Quanteneffizienz reaktiv sein, da fast die Hälfte des auf die Erdoberfläche einfallenden Lichts in einem Bereich zwischen $\lambda = 400$ und 800 nm liegt (Abbildung 1a).^[1,3] Erschwerend kommt hinzu, dass es sich bei der Wasserspaltung thermodynamisch um eine Bergaufreaktion mit einer großen positiven Änderung der Gibbs-Energie von $\Delta G^\circ = 238 \text{ kJ mol}^{-1}$ handelt (Abbildung 1b). Dies bedeutet, dass für die komplette Spaltung des Wassermoleküls eine große Energiemenge, die zwei Elektronen mit einer Energie von je 1.23 V entspricht, zugeführt werden muss, selbst wenn man die kinetischen Barrieren für die Oxidation und Reduktion vernachlässigt.^[3b] Um die Aktivierungsbarrieren der Oberflächenreaktionen zu überwinden, bei denen sich H_2 und O_2 entwickeln, benötigt man zusätzlich eine Überspannung von 0.4–0.8 V, wodurch dem System sogar noch mehr Energie zugeführt werden muss, als das aus rein thermochemischen Überlegungen nötig wäre.^[1] Aus diesen beiden Gründen ist ein Photokatalysator mit einer Bandlücke von 1.8–2 eV wünschenswert, die einer Absorptionskante von $\lambda \approx 600$ –700 nm entspricht.^[3] Kann bei $\lambda = 600$ nm eine Quantenausbeute von 30 % erreicht werden, ließe sich für die Umwandlung von Solarenergie zu Wasserstoff eine Energiekonversionseffizienz von bis zu 5 % erhalten.^[3] Da dieser Ansatz skalierbar ist und auf einer erneuerbaren Energiequelle beruht, hätte man so einen guten Ausgangspunkt für praktische Anwendungen.

[*] Dr. J. Zhang, Prof. X. Wang
State Key Laboratory of Photocatalysis
on Energy and Environment
College of Chemistry, Fuzhou University
Fuzhou 350002 (China)
E-Mail: xcwang@fzu.edu.cn
Homepage: <http://wanglab.fzu.edu.cn>

[**] Diese Arbeit wurde finanziell durch das National Basic Research Program of China (2013CB632405), die National Natural Science Foundation of China (21425309 und 21173043) sowie den Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (20133514110003) unterstützt.

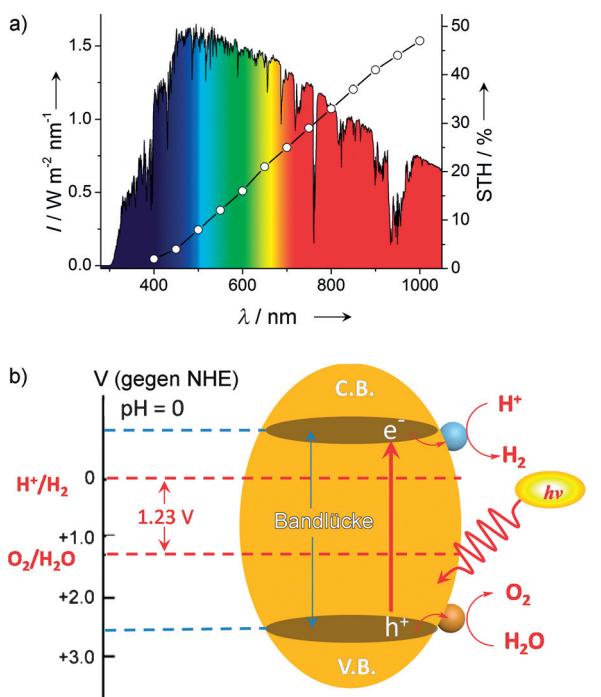


Abbildung 1. a) Sonnenlichtspektrum (gemäß AM = 1.5) und theoretische Effizienz der Wasserspaltungsreaktion für die Konversion von Sonnenergie zu Wasserstoff (bei vollständiger Absorption des Lichts und idealer Quantenausbeute). STH: solar-to-hydrogen conversion.
b) Grundlegendes Prinzip der Wasserspaltung auf einem heterogenen Photokatalysator. C.B.: Leitungsband, V.B.: Valenzband.

In jüngster Zeit wurden zahlreiche Versuche zur Entwicklung eines geeigneten 600-nm-Photokatalysators unternommen, wobei sich einige Oxynitride und Nitride von Übergangsmetallen in d^0 -Konfiguration mit Bandlücken von 1.8–2.1 eV als vielversprechend erwiesen.^[3] Obwohl die Bandlücke der meisten dieser Katalysatoren thermodynamisch zur Wasserspaltung geeignet sein sollte und obwohl einige dieser Katalysatoren unter Verwendung von Opferreagentien aus Wasser entweder H_2 oder O_2 generieren können, schlugen alle Versuche fehl, mit diesen Katalysatoren Wasser komplett in H_2 und O_2 zu zerlegen.^[3] Dieser Fehlschlag lässt sich vermutlich auf eine Reihe von Gründen zurückführen, beispielsweise auf Oberflächendefekte, verringerte Redoxpotentiale, Rückreaktion oder geringere Materialstabilität. Aus diesem Grund sollten die Herstellung der Photokatalysatoren und ihre Anwendung im Einklang miteinander erfolgen.

Im Zuge ihrer Forschung zur solaren Wasserstofferzeugung zeigten Domen und Mitarbeiter als erste, dass Wasser durch orangefarbenes Licht bei $\lambda = 600$ nm stöchiometrisch in H_2 und O_2 gespalten werden kann.^[5] Dabei entwickelten sie zwei effektive Strategien zum Design neuer Tantal-Oxynitrid-Katalysatoren, welche die vollständige Wasserspaltung bei $\lambda = 600$ nm ermöglichen. Die erste Strategie bestand dabei in einer Justierung der elektronischen Struktur, besonders der Energie und Lage der Bandlücke (Abbildung 2a). Durch kontrolliertes Mischen von $(1-3/2x)$ LaTaON_2 und $3/2x \text{LaMg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3}\text{O}_3$ wurde dabei eine Reihe von Perowskitartigen Oxynitriden $\text{LaMg}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{1+3x}\text{N}_{2-3x}$ mit wohldefinier-

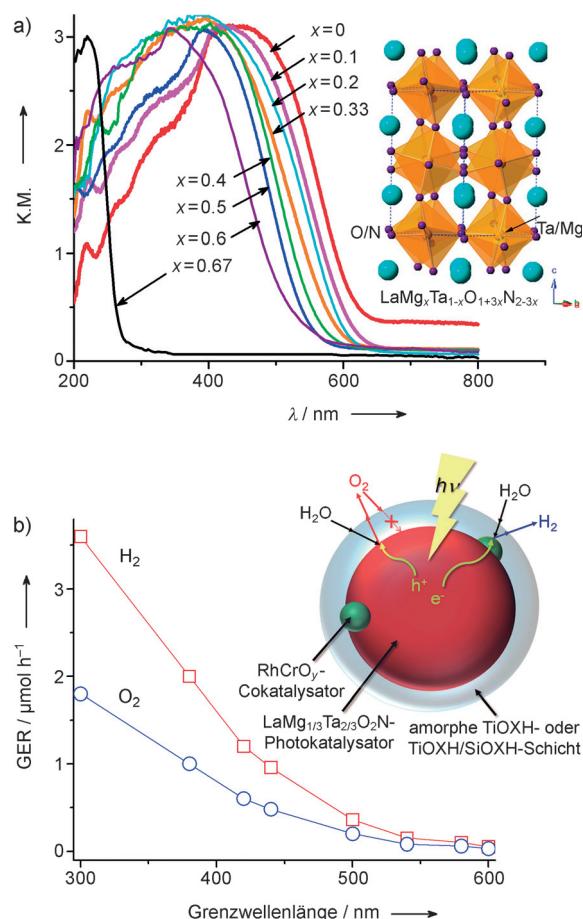


Abbildung 2. a) UV/Vis-Spektren der diffusen Reflexion von $\text{LaMg}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{1+3x}\text{N}_{2-3x}$ -Photokatalysatoren sowie ihre Kristallstruktur. K.M.: Kubelka-Munk-Funktion. b) Produktionsrate von H_2 und O_2 aus reinem Wasser in Gegenwart des $\text{TiOXH/SiOXH/RhCrO}_y/\text{LaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_2\text{N}$ -Katalysators und ihre Abhängigkeit von der Grenzwellenlänge der einfallenden Strahlung. Der Einschub verdeutlicht den Reaktionsmechanismus der Wasserspaltung auf einem beschichteten Photokatalysator. GER: Gasentwicklungsrate.

ter Struktur synthetisiert, wobei für x verschiedene Werte zwischen 0 und $2/3$ verwendet wurden. Die ähnlichen Gitterkonstanten der Ausgangsverbindungen ermöglichen hierbei die Bildung homogener Mischkristalle mit einstellbaren Bandstrukturen. UV/Vis-Spektren der diffusen Reflexion der Oxynitride zeigen, dass die Erhöhung des Anteils von Mg^{2+} im Mischkristall von $x=0$ auf $x=0.6$ zu einer Blauverschiebung der Absorptionskante von $\lambda=640$ auf 525 nm führt (Abbildung 2a). Diese Zunahme des Bandabstandes wurde darauf zurückgeführt, dass sich durch die Änderung des Sauerstoffanteils das Maximum des Valenzbandes verschiebt, was zumindest für die Generierung von O_2 vorteilhaft sein sollte. Der Mischkristall mit $x=1/3$ (d.h. der Katalysator mit der Summenformel $\text{LaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_2\text{N}$) wies eine Bandlücke von 2.08 eV auf und wurde als der beste Kandidat für die Katalyse der Wasserspaltung identifiziert.

Anschließend wurde dieser Photokatalysator der zweiten Strategie unterworfen, bei der durch Oberflächen-Engineering die Redoxeigenschaften der Oberfläche verbessert werden und der Mischkristall gegen Photokorrosion stabilisiert

wird. Zunächst wurde ein gemischtes Rhodium-/Chromoxid (RhCrO_y) mit spezifischen Eigenschaften zur Unterdrückung der Rückreaktion als Cokatalysator der Generierung von H_2 zugefügt. Anschließend wurde die Oberfläche des $\text{RhCrO}_y/\text{LaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_2\text{N}$ -Katalysators zweifach mit amorphen Oxyhydroxiden $\text{MO}_{2-m}(\text{OH})_{2m}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ti}$) beschichtet, um so die Reduktion von O_2 zu unterdrücken und zugleich das Oxynitrid gegen eine Selbstoxidation und das Freisetzen von N_2 zu schützen. Dabei wurde erst das Siliciumoxyhydroxid (SiOXH) und anschließend das Titanoxyhydroxid (TiOXH) aufgebracht. Der so behandelte $\text{LaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_2\text{N}$ -Photokatalysator führte zu einer gleichzeitigen Generierung von H_2 und O_2 in einem relativen molaren Verhältnis von fast 2:1 und belegte somit, dass diese Modifikationen der Oberfläche die Reaktionskinetik effektiv kontrollierten. Die Wasserspaltung setzte ab $\lambda \approx 600 \text{ nm}$ ein, was mit der Bandlücke von $\text{LaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_2\text{N}$ gut übereinstimmt (Abbildung 2b). Dieser Befund legt erneut nahe, dass die Wasserspaltung durch den Bandübergang bestimmt wird und dass daher auch Photonen niedriger Energie zum Induzieren der Wasserspaltung verwendet werden können.

Die Quantenausbeute der Wasserspaltung ist jedoch sehr gering und liegt bei nur 0.03 %, und bei Bestrahlung mit Licht von $\lambda = 600 \text{ nm}$ bilden sich H_2 und O_2 mit dem $\text{LaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_2\text{N}$ -Oxynitrid nur mit moderater Geschwindigkeit. Dennoch ist dieser erste Bericht über die photokatalytische Wasserspaltung bei $\lambda = 600 \text{ nm}$ ermutigend und ein wichtiger Meilenstein auf dem Weg zur solaren Wasserstoffproduktion. Wir glauben, dass dieses Ergebnis einen neuen Ausgangspunkt für die künstliche Photosynthese bietet, weil diese Materialien mit minimalen Defekten verfeinert und somit hinsichtlich einer effizienten Konversion von Solarenergie optimiert werden können, wie es derselben Gruppe schon mit einem GaN:ZnO -Photokatalysator gelungen ist.^[6] Diese Befunde sind eine Inspiration für unsere eigene Arbeit, die sich

auf Photokatalysatoren auf der Basis von polymeren graphitischen Kohlenstoffnitriden konzentriert,^[7] da die von Domen und Mitarbeitern aufgezeigte hohe Flexibilität und Kompatibilität der Strategien auch bei der Herstellung von polymerbasierten Photokatalysatoren zur Wasserspaltung von Nutzen sein sollte.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7230–7232
Angew. Chem. **2015**, *127*, 7336–7338

- [1] a) N. Lewis, G. Crabtree, A. Nozik, M. Wasielewski, P. Alivisatos, *Basic Research Needs for Solar Energy Utilization*, US Department of Energy, Washington, DC, **2005**; b) X. Chen, S. Shen, L. Guo, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6503; c) T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7520; d) K. Maeda, *J. Photochem. Photobiol. C* **2011**, *12*, 237.
- [2] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37.
- [3] a) Y. Moriya, T. Takata, K. Domen, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1957; b) K. Maeda, K. Domen, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7851; c) R. Abe, *J. Photochem. Photobiol. C* **2010**, *11*, 179; d) K. Maeda, K. Domen, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2655.
- [4] a) H. Kato, K. Asakura, A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3082–3089; b) K. Maeda, M. Higashi, D. Lu, R. Abe, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5858.
- [5] C. Pan, T. Takata, M. Nakabayashi, T. Matsumoto, N. Shibata, Y. Ikuhara, K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2955; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2998.
- [6] K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Nature* **2006**, *440*, 295.
- [7] a) X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 76; b) J. Zhang, X. Chen, K. Takanabe, K. Maeda, K. Domen, J. D. Epping, X. Fu, M. Antonietti, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 441; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 451.

Eingegangen am 23. März 2015
 Online veröffentlicht am 26. Mai 2015