

Tetraederketten vom Typ SiS_2 und isolierten Doppeltetraedern wie in Al_2Cl_6 . Bisher wurden größere oligomere Chalkogeno-Anionen von Elementen der dritten und vierten Hauptgruppe nur aus wäßriger Lösung erhalten. Diese besitzen aber ausschließlich adamantanartigen Aufbau mit eckenverknüpften MX_4 -Tetraedern, wie z. B. $[\text{In}_4\text{S}_{10}]^{8-}$ ^[3], und nicht die beim $[\text{Ga}_6\text{Se}_{14}]^{10-}$ gefundene begrenzte eindimensionale Kantenverknüpfung. Vergleichbar mit $[\text{Ga}_6\text{Se}_{14}]^{10-}$ ist allenfalls das lineare, tetramere $[\text{Zn}_4\text{O}_8]^{8-}$ in Rb_2ZnO_2 und Cs_2ZnO_2 ^[4].

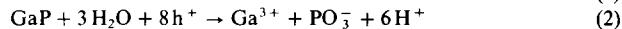
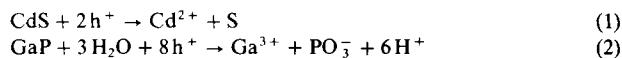
eingegangen am 12. März 1981 [Z 900]

- [1] a) H. J. Deiseroth, Z. Naturforsch. B 35, 953 (1980); b) Herrn F. Kögel danken wir für präparative Mitarbeit.
 [2] D. Müller, H. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem. 438, 258 (1978).
 [3] B. Krebs, H. J. Wallstab, D. Voelker, Collect. Abstr. 6th Eur. Crystallogr. Meeting, Barcelona 1980, 1-D-24.
 [4] K. R. Wambach, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 444, 30 (1978).

Wasserspaltung durch Bestrahlung kolloidaler CdS-Lösungen mit sichtbarem Licht; Unterdrückung der Photokorrosion durch RuO_2 ^[**]

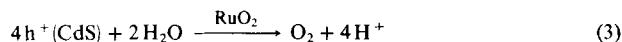
Von Kuppuswamy Kalyanasundaram, Enrico Borgarello,
Dung Duonghong und Michael Grätzel^[*]

Die Umwandlung von Licht in Elektrizität oder chemische Brennstoffe mit photoelektrochemischen Systemen, die Halbleiterelektroden enthalten, steht im Brennpunkt vieler aktueller Untersuchungen^[1]. Ein schwieriges Hindernis für die Verwendung von Materialien mit Valenzbandlücken, die zur Ausnutzung von Solarenergie geeignet sind, ist deren inhärente Instabilität. Beispielsweise zersetzen sich n-CdS oder GaP unter Lichteinwirkung^[2]. Löcher (h^+), die im Valenzband des Halbleiters bei Belichtung erzeugt werden, wandern zur Oberfläche, wo Photokorrosion stattfindet:



Diese unerwünschten Prozesse können durch Zugabe eines Reduktionsmittels – z. B. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, S^{2-} , SO_3^{2-} oder Hydrochinon^[3] – unterdrückt werden, da das Loch in der Grenzschicht Halbleiter/Elektrolyt abgefangen wird, bevor Zersetzung eintreten kann. Jedoch erfordert der Lochtransport über die Grenzschicht große Treibkraft und verbraucht deshalb einen hohen Anteil der absorbierten Lichtenergie.

Bei Untersuchungen an mikroheterogenen Systemen, die imstande sind, Wasser mit sichtbarem Licht in H_2 und O_2 zu spalten^[4a], entdeckten wir, daß ultradünne Beschichtung von CdS-Partikeln mit RuO_2 zur Unterdrückung der Photokorrosion führt^[4b]: Reaktion (1) wird durch Wasser-oxidation ersetzt.



[*] Prof. Dr. M. Grätzel, Dr. K. Kalyanasundaram, Dr. E. Borgarello, Dipl.-Chem. D. Duonghong
Institut de Chimie Physique, École Polytechnique Fédérale
Ecublens, CH-1015 Lausanne (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds und der Fa. Ciba-Geigy, Basel, unterstützt.

Wir berichten nun über die Herstellung und das Verhalten *kolloidaler* CdS-Mikroelektroden, die sich durch eine überraschend hohe Aktivität als Wasserspaltungskatalysatoren auszeichnen.

Die Fällung von CdS aus einer wäßrigen Cd^{2+} -Lösung durch $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid/Styrol-Copolymeren ergibt ein völlig durchsichtiges, intensiv gelb gefärbtes Sol, dessen Absorptionsspektrum Abbildung 1 zeigt. Beachtenswert ist die obere Bandengrenze, deren Lage (520 nm) genau mit der 2.4 eV-Bandlücke von CdS zusammenfällt; die im kürzerwelligen Bereich folgende steile Absorptionskante ist typisch für elektronische Übergänge in Halbleitermaterialien^[5]. Aus diesen Merkmalen kann geschlossen werden, daß mikrokristalline CdS-Partikeln kolloidaler Dimension in Lösung anwesend sind.

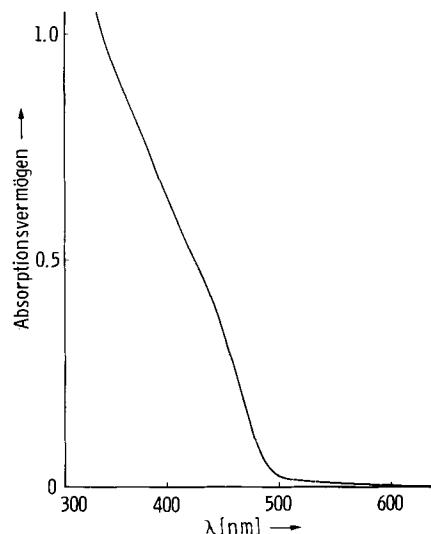


Abb. 1. Absorptionsspektrum einer kolloidalen CdS-Lösung (330 mg/L), optische Weglänge 0.2 cm.

Die CdS-Teilchen selbst eignen sich nicht zur photochemischen Wasserspaltung, aktive Katalysatoren werden erst nach ihrer Beladung mit Pt und RuO_2 erhalten^[6]. Fortwährende Zersetzung von H_2O mit sichtbarem Licht ($\lambda > 400$ nm) ist an solchen kolloidalen Lösungen zu beobachten, z. B. entstehen aus 25 mL Lösung (2.75 mg CdS, 1.0 oder 0.5 mg Pt, 0.2 mg RuO_2) nach 44 h Bestrahlungsdauer 2.8 mL H_2 und 1.4 mL O_2 (vgl. Abb. 2); dies entspricht „Turnover“-Zahlen von 6, 25 bzw. 85 für CdS, Pt und RuO_2 . Offensichtlich ist die Reaktion katalytisch in bezug auf alle drei Bestandteile. Insbesondere findet keine photochemische Zersetzung von CdS statt. Um dieses überraschende und wichtige Ergebnis zu bestätigen, wurde die Cd^{2+} -Konzentration vor und nach 72 h Photolyse polarographisch bestimmt: Es war keinerlei Zunahme der Ionenkonzentration feststellbar, was eine nennenswerte Beteiligung von Reaktion (1) am Photoprozeß ausschließt. Da andererseits die photoinduzierte Bildung von Sauerstoff zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte, muß die Wasseroxidation ausschließlich und auf Kosten der Photokorrosion ablaufen.

Weitere Experimente zeigten, daß die Stabilisierung der CdS-Partikeln durch RuO_2 bewirkt wird. Sind die Teilchen nur mit Pt beladen, so zerstetzt sich CdS rasch unter Schwefelbildung. Einen ähnlichen Effekt beobachteten wir an kommerziellen CdS-Dispersionen^[4b].

Die Reaktionstemperatur hat großen Einfluß auf die Effizienz der lichtinduzierten Wasserspaltung. So verläuft die

Wasserstoffbildung bei 75 °C mit einer Geschwindigkeit von 0.1 mL/h, d. h. ungefähr doppelt so schnell wie bei Raumtemperatur.

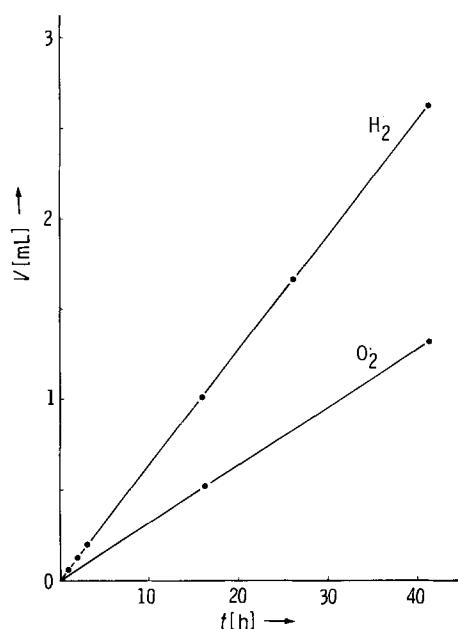


Abb. 2. Produktion von H₂ und O₂ durch Bestrahlung eines wäßrigen 8.4×10^{-4} M CdS-Sols bei Raumtemperatur. Die Partikeln sind sowohl mit Pt als auch mit RuO₂ beladen. O₂-Bestimmung mit Durchfluß-Verfahren^[11].

Im Vergleich zu einer Makrodispersion wird durch die Verringerung der Teilchengröße zu kolloidalen Dimensionen die auf einheitliche Katalysatormenge bezogene H₂-Ausbeute 50fach vermehrt. Dies kann auf eine wirksame Elektronen/Loch-Trennung nach Anregung der Kolloidpartikel zurückgeführt werden. Die Elektronen wandern zu Pt-Zentren, wo H₂-Entwicklung stattfindet. Das Flachbandpotential von CdS bei ca. -900 mV (vs. Standard-H₂-Elektrode, pH = 7) ist genügend kathodisch für die Wasserreduktion. Andererseits befindet sich die obere Kante des Valenzbandes bei ca. 1.5 V, so daß für die Wasseroxidation durch Löcher eine Treibkraft von ca. 600 mV bereitsteht und diese deshalb genügend schnell ablaufen kann^[7]. Die entscheidende Aufgabe des RuO₂-Katalysators ist es also, den Transfer der Löcher vom Valenzband in die wäßrige Lösung zu beschleunigen, wo es zur O₂-Entwicklung kommt.

Unsere Befunde machen den entscheidenden Einfluß von RuO₂ auf Valenzbandprozesse in belichteten Halbleiterpartikeln deutlich. Im Falle von CdS wird eine drastische Zunahme der Photoaktivität erreicht, wenn die Teilchengröße auf kolloidale Dimensionen abnimmt^[8]. Wir versuchen nun, das Mikrosystem durch eine polykristalline CdS-Elektrode zu ersetzen; durch Beladung der Elektrode mit einer ultradünnen RuO₂-Schicht und Kopplung zu einer Pt-Elektrode wird ein Halbzellsystem geschaffen, in dem Wasserstoff und Sauerstoff getrennt entwickelt werden^[9a].

Außerdem haben wir gefunden, daß die katalytischen Eigenschaften der hier beschriebenen CdS-Sole (auch ohne Pt!) besonders gut zur photoinduzierten Zersetzung von H₂S in H₂ und Schwefel benutzt werden können^[9b].

Experimentelles

100 mg Maleinsäureanhydrid/Styrol-Copolymer (50/50, TNO, Utrecht) werden in 100 mL alkalischem Wasser (pH = 10, mit 1 N NaOH eingestellt) unter mehrstündigem

Rühren bei 50 °C gelöst. Nach Zugabe von 0.15 mL einer 10proz. (W/V) Lösung von (NH₄)₂S in Wasser werden 10 mL einer Mutterlösung von CdSO₄ (2 g/L) langsam (Mikrospritze!) injiziert. Das Auftreten einer intensiv gelben Farbtönung unter Rühren während 1 h deutet die Bildung des CdS-Sols an. Der pH-Wert der Lösung wird danach auf 3 eingestellt (HCl) und überschüssiges Sulfid als H₂S durch Spülen mit N₂ vertrieben. Die Endkonzentration an CdS beträgt 110 mg/L (8.4×10^{-4} M).

Zur Beladung der CdS-Partikeln mit RuO₂ durch Zersetzung von RuO₄ (nach RuO₄ → RuO₂ + O₂) werden 5 ml einer wäßrigen Mutterlösung von RuO₄ (0.5 g/L) in 20 mL der CdS-Lösung injiziert. Nach 30 min Rühren bildet sich ein ultradünn Belag von RuO₂. Nun gibt man 3 mg H₂PtCl₆ und 1 mL einer 40proz. wäßrigen Formaldehydlösung hinzu. Nach Vertreiben des Sauerstoffs im Stickstoffstrom wird photoplatinier^[4b, 10] und der Überschuß an Formaldehyd im Vakuum entfernt. Endkonzentrationen: 40 mg/L Pt, 8 mg/L RuO₂, 110 mg/L CdS.

Für Photolyseversuche verwendeten wir eine Xenonlampe (Osram XBO-450 W; Filter für IR-Bereich und $\lambda < 400$ nm) und Pyrex-Kolben (25 mL Lösung) mit optisch flachen Eingangs- und Ausgangsfenstern. H₂-Bildung wurde gaschromatisch (GowMac-System, Carbosieve-Säule, 35 °C, N₂-Trägergas), O₂-Bildung mit einer Teledyne-Microfuel-Zelle bestimmt^[11].

Eingegangen am 28. Januar 1981 [Z 820]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:
CdS: 1306-23-6 / RuO₂: 12036-10-1.

- [1] A. J. Nozik, Ann. Rev. Phys. Chem. 21, 189 (1978); R. Memming, Philips Techn. Rev. 38, 160 (1978/79); H. Gerischer, Top. Appl. Phys. 31, 115 (1979); A. Heller, B. Miller, Electrochim. Acta 25, 24 (1980); Faraday Discuss. Photoelectrochemistry, Oxford, September 1980.
- [2] R. Williams, J. Chem. Phys. 32, 1505 (1960); H. Gerischer, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 58, 263 (1975); M. Matsumura, K. Yamamoto, H. Tsubomura, J. Chem. Soc. Jpn. 1976, 399.
- [3] H. Gerischer, E. Meyer, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 74, 302 (1971); A. Fujishima, E. Sugiyama, K. Honda, Bull. Chem. Soc. Jpn. 44, 304 (1971); F. Sitabkhan, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 389 (1972); A. B. Ellis, W. K. Kaiser, M. S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc. 98, 1635 (1976); G. Hodes, J. Manassen, D. Cohen, Nature 261, 403 (1976); B. Miller, A. Heller, ibid. 262, 680 (1976); T. Inone, T. Watanabe, A. Fujishima, K. Honda, K. Kohayakawa, J. Electrochem. Soc. 12, 719 (1977).
- [4] a) K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, Angew. Chem. 91, 759 (1979); Angew. Chem. int. Ed. Engl. 18, 701 (1979); J. Kiwi, E. Borgarello, E. Pelizzetti, M. Visca, M. Grätzel, ibid. 92, 663 (1980) bzw. 19, 646 (1980); E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca, M. Grätzel, Nature 289, 158 (1981); J. Am. Chem. Soc., im Druck; b) K. Kalyanasundaram, E. Borgarello, M. Grätzel, Helv. Chim. Acta 64, 362 (1981).
- [5] P. Salvador, Solar Energy Mat. 2, 413 (1980).
- [6] Die Beladung ändert das Absorptionsverhalten des CdS-Sols nur wenig.
- [7] RuO₂ ist bekanntlich ein vorzüglicher Katalysator für die Wasseroxidation: S. Trasatti, G. Buzzanca, Electroanal. Chem. 29, App. 1 (1971); D. Galizzioli, F. Tantardini, S. Trasatti, J. Appl. Electrochem. 4, 57 (1974); 5, 203 (1975); G. Lodi, G. Zucchini, A. de Battisti, E. Sivieri, S. Trasatti, Mater. Chem. 3, 179 (1978).
- [8] Darwent und Porter haben lichtinduzierte H₂-Entwicklung an Pt-beladenen CdS-Partikeln beobachtet; in diesem Fall wird Ethylenediamintetraessigsäure (EDTA) anstelle von H₂O oxidiert: vgl. F. D. Saeve, G. R. Olin, J. R. Harbour, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 401 und zit. Lit.
- [9] a) M. Neumann-Spallart, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, noch unveröffentlicht; b) M. Grätzel, E. Borgarello, K. Kalyanasundaram, E. Pelizzetti, noch unveröffentlicht.
- [10] B. Kraeuler, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 100, 4318 (1978).
- [11] D. Duonghong, E. Borgarello, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 103, 4685 (1981).