

Heterogene Photokatalyse, VI<sup>1)</sup>**Cadmiumsulfid-assistierte Photoreduktion von molekularem Stickstoff**

Wolfgang Hetterich und Horst Kisch\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,  
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 2. November 1988

**Keywords:** Semiconductor / Cadmium sulfide / Photoreduction / Dinitrogen / Azobenzene

Unbeladene und metallbeladene Cadmiumsulfid-Pulver assistieren die Photoreduktion von molekularem Stickstoff zu Ammoniak in Gegenwart von 2,5-Dihydrofuran als Reduktionsmittel. Die photochemische Beladung mit verschiedenen Metallen wurde nach einer konventionellen und einer neuen In-situ-Methode durchgeführt. Die Ammoniak-Ausbeuten nach 5 h Belichtung sind null für M = Cr, Ru, Rh, gering für M = Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Cd, W und liegen im Bereich von Mikromolen für die aktivsten Pulver des Typs CdS/M und CdS/Pt-M, M = Pd, Pt, Zn. Die Einführung eines zweiten Metalls führt zu keiner Verbesserung der Reaktivität. Bei steigender Konzentration des abgeschiedenen Metalls erhält man im Fall von Palladium bei 3–5 mol-% ein Ausbeutemaximum, während im Fall von Zink bis zu 20 mol-% ein linearer Verlauf beobachtet wird. Der hier beobachtete Einfluß der verschiedenen Metalle weicht von dem in der Photoreduktion des Wassers gefundenen ab und deutet auf eine direkte Reduktion von molekularem Stickstoff durch Leitungsband-Elektronen hin. Eine mögliche Zwischenstufe ist Diazen, da 1,2-Diphenyldiazen katalytisch zu 1,2-Diphenylhydrazin photoreduziert wird.

**Cadmium-Sulfide-Assisted Photoreduction of Dinitrogen**

Unloaded and metal-loaded cadmium sulfide powders assist the photoreduction of dinitrogen to ammonia in the presence of 2,5-dihydrofuran as reducing agent. Photodeposition of a variety of metals was performed by conventional and new in situ methods. The yields of ammonia after five hours of irradiation are zero for M = Cr, Ru, Rh, very low for M = Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Cd, W and in the range of micromoles for the most active powders of type CdS/M and CdS/Pt-M, M = Pd, Pt, Zn. Introduction of a second metal does not improve the reactivity. Increasing concentrations of the metal deposited give rise to a maximum yield in the case of palladium at 3–5 mol-% while a linear increase is observed for zinc up to 20 mol-%. This influence of the various metals differs from that observed in the photoreduction of water pointing to a direct reduction of dinitrogen by conduction band electrons. A possible intermediate may be diazene since 1,2-diphenyldiazene is catalytically photoreduced to 1,2-diphenylhydrazine.

Seit kurzem ist bekannt, daß die Photoreduktion von molekularem Stickstoff zu Ammoniak an oxidischen Halbleitern wie TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2–11)</sup> und auch an dem sulfidischen Halbleiter CdS<sup>11,12)</sup> erfolgen kann. Schrauzer zeigte, daß die Stickstoff-Reduktion mit der Bildung von Wasserstoff<sup>2)</sup> konkurriert und die Ausbeute an Ammoniak durch Dotierung von Titandioxid mit Eisen-Ionen, die gleichzeitig eine Phasenumwandlung von Anatas in Rutil induziert, gesteigert wird; die Dotierung mit anderen Metallen führte zu kleineren Effekten. Wurde Titandioxid dagegen mit Eisen(0) beladen, lief die Reduktion nur im Falle von Anatas ab<sup>3)</sup>. Die Beladung (Metallisierung) von Titandioxid mit Edelmetallen wie Palladium und Platin führte ebenfalls zu guten Ergebnissen, als effektiver erwies sich jedoch eine Verreibung mit Rutheniumdioxid<sup>4)</sup>. Lichtin untersuchte eine Reihe von Metalloxiden und erhielt die höchste Ausbeute an Ammoniak mit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; sie konnte durch Zugabe von organischen Donoren wie Methanol und Formaldehyd weiter gesteigert werden. Als Folgereaktion wurde eine Rückoxidation von Ammoniak festgestellt<sup>5,6)</sup>. Kürzlich wurde berichtet, daß auch frisch gefälltes Eisen(III)-oxid [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>] aktiv ist; vollständige Trocknung oder Platinisierung führt zu irreversibler Desaktivie-

rung des Katalysators<sup>7)</sup>. Die Aktivität von Cadmiumsulfid in der photochemischen Stickstoffreduktion wurde bislang nur wenig untersucht; bekannt ist ein schwacher positiver Einfluß der Beladung mit Platin<sup>11)</sup> und Platin/Ruthenium-(IV)-oxid<sup>12)</sup>. In den oxidischen und sulfidischen Systemen liegen die Ausbeuten an Ammoniak in der Größenordnung von Mikromolen.

Bei unseren Untersuchungen der katalytischen Aktivität von Zinksulfid und platinisiertem Cadmiumsulfid (CdS/Pt) in der Photodehydrodimerisierung von 2,5-Dihydrofuran (2,5-DHF) in wäßriger Suspension<sup>1,13)</sup> haben wir beobachtet, daß durch Stickstoff oder Luft die Induktionszeit der Wasserstoffentwicklung verlängert und dabei Ammoniak gebildet wird. Da die Effizienz der Reduktion von Wasser entscheidend von der Art der Metallisierung eines Halbleiters abhängt<sup>14–17)</sup>, untersuchten wir, inwiefern dies auch für die Stickstoffreduktion zutrifft. Neben dem direkten Einfluß auf das Rekombinationsverhalten der Ladungsträger und den interfacialen Elektronentransfer<sup>18)</sup> könnte die Metallisierung auch die Adsorptionseigenschaften der Halbleiteroberfläche für molekularen Stickstoff verbessern. In dieser Arbeit berichten wir über die Abhängigkeit der Ammoniakausbeute von der Natur des Metalls in Pulvern des Typs CdS/M, die

vor der Stickstoffreduktion isoliert worden waren, und in Pulvern des Typs CdS–M und CdS/Pt–M, die in situ beladen wurden.

### Ergebnisse

#### Partielle Inhibierung der Wasserstoffbildung in Gegenwart von Stickstoff

Die Belichtung von platinisiertem Cadmiumsulfid in wäßriger Suspension von 2,5-DHF führt zu Bildung von Wasserstoff und Dehydrodimeren des cyclischen Ethers<sup>1)</sup>. Um unerwünschte Nebenreaktionen durch anwesenden Luft-sauerstoff – dieser kann sowohl mit 2,5-DHF reagieren<sup>19)</sup>, als auch die anodische Photokorrosion des Cadmiumsulfids beschleunigen<sup>20,21)</sup> – zu vermeiden, wurden die Reaktionen unter Argon durchgeführt. Bei analogen Versuchen unter Stickstoff-Schutz fanden wir eine Verlängerung der Induktionsphasen um 100%, einhergehend mit einer Senkung der Wasserstoffentwicklungs-Geschwindigkeiten um 7% (s. Abb. 1).

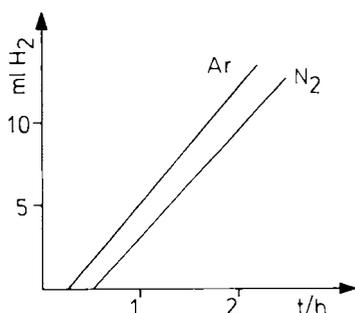


Abb. 1. Induktionsphasen der H<sub>2</sub>-Entwicklung in Abhängigkeit von der Gasatmosphäre; 100 mg CdS/Pt (4.3 mol-%) (IV), 2,5-DHF/Wasser (7/100 ml),  $\lambda \geq 290$  nm, Philips HPK 125 W(2)

Wird die Belichtung unter N<sub>2</sub> durchgeführt, läßt sich mehr Ammoniak nachweisen als unter Ar. Die Bildung von Ammoniak in letzterer Reaktion ist auf während der Darstellung des Cadmiumsulfids adsorbierten Stickstoff zurückzuführen. Die Senkung der Anfangsgeschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung und die längere Induktionsphase lassen auf einen inhibierenden Einfluß von molekularem Stickstoff auf die Reduktion von Wasser schließen, wie er auch von Schrauzer<sup>2)</sup> an Titandioxid festgestellt wurde.

#### Blindversuche

Um sicherzustellen, daß Ammoniak nicht aus einer Verunreinigung stammt, wie es bei Belichtung verschiedener Halbleitersuspensionen in alkalischer Sulfidlösung für Nitrit-Spuren beobachtet wurde<sup>22)</sup>, haben wir folgende Blindversuche durchgeführt. Unbehandeltes Cadmiumsulfid (CdS<sub>A</sub>), eine bei 80 °C (5 h) im Hochvakuum entgaste Probe (CdS<sub>B</sub>) und ein an Luft aufbewahrter Teil der entgasten Probe (CdS<sub>C</sub>) wurden unter Spülung mit Stickstoff oder Argon sowie im geschlossenen System unter Ar belichtet (Tab. 1). Die kolorimetrische Bestimmung des Ammoniaks<sup>23)</sup> erfolgte in diesen und allen anderen Fällen nach

Austreiben aus der Reaktionslösung (s. Exp. Teil). Auf Grund des positiven Einflusses auf die Ammoniak-Ausbeute (s. später) wurde teilweise in Gegenwart von gelöstem Zinksulfat belichtet (In-situ-Metallisierung, siehe unten); Unterschiede in den Ammoniakausbeuten werden dadurch signifikanter. Für CdS<sub>A</sub> konnte selbst im geschlossenen System unter Ar Ammoniak nachgewiesen werden. Dies deutet darauf hin, daß an der Cadmiumsulfidoberfläche adsorbierter Stickstoff reduziert wurde. Die Ergebnisse mit der entgasten Probe CdS<sub>B</sub> bestätigen dies, da im geschlossenen System kein Ammoniak mehr nachweisbar ist.

Tab. 1. Ammoniakausbeuten in Abhängigkeit von verschiedenen vorbehandelten Cadmiumsulfiden<sup>a)</sup>; 2,5-DHF/Wasser<sup>b)</sup>, 22 h,  $\lambda \geq 290$  nm<sup>c)</sup> (geschl. = geschlossen, Sp = Spülung)

Probe	Reaktionsbedingungen	NH <sub>3</sub> -Ausbeute/ $\mu$ mol
CdS <sub>A</sub>	Ar (geschl. System)	0.30
CdS <sub>A</sub>	N <sub>2</sub> -Sp./ohne 2,5-DHF	0.00
CdS <sub>A</sub>	N <sub>2</sub> -Sp./Dunkelreaktion	0.00
CdS <sub>A</sub> -Zn (10 mol-%)	N <sub>2</sub> -Spülung	2.03
CdS <sub>A</sub> -Zn (10 mol-%)	N <sub>2</sub> -Sp./ohne 2,5-DHF	0.00
CdS <sub>A</sub> -Zn (10 mol-%)	N <sub>2</sub> -Sp./Dunkelreaktion	0.10
CdS <sub>B</sub> -Zn (10 mol-%)	N <sub>2</sub> -Spülung	1.69
CdS <sub>B</sub> -Zn (10 mol-%)	Ar-Spülung	0.80
CdS <sub>B</sub> -Zn (10 mol-%)	Ar (geschl. System)	0.00
CdS <sub>C</sub>	Ar (geschl. System)	0.42
CdS <sub>C</sub> -Zn (10 mol-%)	Ar (geschl. System)	0.56

a) Je 200 mg, CdS<sub>A</sub>: ohne Vorbehandlung, CdS<sub>B</sub>: 5 h bei 80 °C im Hochvakuum entgast, CdS<sub>C</sub>: CdS<sub>B</sub> einige Tage an Luft gelagert. – b) 15 ml 2,5-DHF/180 ml H<sub>2</sub>O. – c) Philips HPK 125 W(0).

Läßt man CdS<sub>B</sub> einige Tage an der Luft stehen (CdS<sub>C</sub>), so bildet sich beim Belichten wieder Ammoniak. Diese Befunde zeigen, daß die Ammoniakbildung im geschlossenen System unter Argon von der Reduktion des während der Herstellung des Cadmiumsulfids adsorbierten Stickstoffs herrührt.

Wird dagegen in einem offenen System unter Durchleiten von Stickstoff belichtet, werden die Ammoniakausbeuten zwei- bis sechsmal größer. Die mit CdS<sub>B</sub> unter Ar-Spülung erhaltene Ausbeute beruht auf der Diffusion von Luftstickstoff in die Argonleitung. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß beim Durchleiten von Stickstoff neben dem bereits vorher aus der Gasphase am Cadmiumsulfid adsorbierten Stickstoff auch solcher aus der Lösung reduziert wird. Die angegebenen Werte sind wegen einer potentiellen Rückoxidation des Ammoniaks<sup>6)</sup> als untere Grenzwerte anzusehen.

Führt man die Photoreaktionen ohne Zusatz eines Reduktionsmittels durch, in diesem Fall 2,5-DHF, so läßt sich entgegen den Ergebnissen von Miyama<sup>11)</sup> kein Ammoniak nachweisen; eine Oxidation des Wassers als oxidative Teilreaktion kann somit ausgeschlossen werden. Ohne Belichtung findet keine Stickstoffreduktion statt.

### Einfluß der Metallbeladung auf die Reaktivität der CdS/M-Pulver

Da Zink- und Cadmiumsulfid durch Erhitzen auf hohe Temperaturen, welche für eine Dotierung erforderlich sind, ihre katalytische Aktivität im 2,5-DHF/Wasser-System verlieren, versuchten wir, Cadmiumsulfid photochemisch<sup>24)</sup> mit verschiedenen Metallen zu beladen.

Tab. 2 gibt einen Überblick über die durchgeführten Beladungsversuche. Die photochemische Reduktion der Metall-Ionen verläuft mit Ausnahme von Eisen und Wolfram in allen Fällen nahezu quantitativ. Die Metallabscheidung läßt sich durch die Dunkelfärbung des gelben Cadmiumsulfids visuell verfolgen. Im Falle der Probe III (CdS/Pd) mußte das Verfahren leicht modifiziert werden, da der Anteil der thermischen Reduktion während der Probenvorbereitung zu groß wurde<sup>25,26)</sup>; es schlug sich ein Teil des Palladiums an der Glaswand der Apparatur nieder. Um dies zu vermeiden, setzten wir das Reduktionsmittel kurz vor der Belichtung zu. Bei den Proben VI (CdS/Fe) und IX (CdS/W) konnte keine Reduktion der Metall-Ionen beobachtet werden; die Metallisierung läuft erst nach Ersatz des Reduktionsmittels Tartrat durch 2,5-DHF ab.

Bei den Proben V–IX, die mit unedlen Metallen (Cr, Fe, Co, Mo, W) beladen waren, wurde während des Filtrier- und Waschvorgangs eine zunehmende Aufhellung des Pulvers beobachtet, die auf eine teilweise Rückoxidation des Metalls zurückgeführt wird. Im Gegensatz zu den Proben I–IV, die nach Isolierung und Trocknung dunkelbraun waren, hatten sich die Proben V–IX bezüglich der Eigenfarbe des Cadmiumsulfids nur wenig verändert. In Analogie zu den Edelmetallen sollten auch die unedlen Metalle als reaktive Cluster von wenigen Nanometern Durchmesser<sup>25,26)</sup> auf der Cadmiumsulfid-Oberfläche vorliegen und im essigsäuren Medium bereitwillig oxidiert werden. Demzufolge wurde auf weitere Versuche zur Isolierung von mit unedlen Metallen wie Zink und Cadmium beladenen Proben verzichtet; deren Rückoxidation wurde bereits bei früheren Untersuchungen beobachtet<sup>27)</sup>.

Tab. 2. Einfluß des Metalls in isolierten CdS/M-Pulvern (4,3 mol-%)<sup>a)</sup> auf die Ammoniakausbeute; 2,5-DHF/Wasser<sup>b)</sup>, 17 h,  $\lambda \geq 290 \text{ nm}$ <sup>c)</sup>

Probe	Metallverbindung	NH <sub>3</sub> -Ausbeute/ $\mu\text{mol}$	
I	CdS/Ru	RuCl <sub>3</sub>	0.00
II	CdS/Rh	RhCl <sub>3</sub>	0.06
III	CdS/Pd	K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	2.22
IV	CdS/Pt	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0.36
V	CdS/Cr	CrCl <sub>3</sub>	0.08
VI	CdS/Fe	FeSO <sub>4</sub>	0.68
VII	CdS/Co	CoSO <sub>4</sub>	1.40
VIII	CdS/Mo	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	0.54
IX	CdS/W	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	1.16

<sup>a)</sup> Je 200 mg CdS/M. — <sup>b)</sup> 15 ml 2,5-DHF/180 ml H<sub>2</sub>O. — <sup>c)</sup> Philips HPK 125W(3).

Die metallisierten Cadmiumsulfide wurden in 2,5-DHF/Wasser (1:12, v/v) suspendiert und 17 h unter Stickstoff-Spülung belichtet ( $\lambda \geq 290 \text{ nm}$ ). Anhand Tab. 2 wird deutlich, daß je nach Metall beträchtliche Reaktivitätsunterschiede auftreten. Bei den Edelmetallen (I–IV) ist Palladium wesentlich aktiver als Platin, während Rhodium kaum aktiv und Ruthenium inaktiv ist. Für die Reduktion von Stickstoff<sup>28)</sup> bzw. Wasser<sup>17)</sup> an metallisiertem Titandioxid sind die Aktivitätsreihen dagegen  $\text{Pt} \approx \text{Pd} > \text{Ru} \approx \text{Ir}$  bzw.  $\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Rh} > \text{Ru}$ . In der katalysierten Wasserspaltung an beladenem Strontiumtitanat fällt die Reaktivität andererseits in der Reihe  $\text{Rh} > \text{Ru} > \text{Pr} \approx \text{Pd}$ <sup>28)</sup>. Die Inaktivität von Ruthenium steht auch im Gegensatz zur thermischen Ammoniaksynthese aus Stickstoff und Wasserstoff<sup>29)</sup>.

Für die Cadmiumsulfide V–IX fällt die Reaktivität in der Reihe  $\text{Co} > \text{W} > \text{Fe} \approx \text{Mo} \gg \text{Cr}$ . Die Änderungen der Ammoniakausbeuten zeigen, daß die Beladung mit unedlen Metallen positivere Auswirkungen zeigt als die mit edlen, Palladium und Platin ausgenommen.

### Einfluß der Metallbeladung auf die Reaktivität der in situ beladenen Cadmiumsulfide CdS–M und CdS/Pt–M

Aus früheren Untersuchungen an CdS/Pt im 2,5-DHF/Wasser-System war bekannt, daß die Wasserstoffentwicklung nach Zugabe von Zink- und Cadmiumsulfat inhibiert wird; die Metall-Ionen stellen effektivere Elektronenakzeptoren als Wasser dar und werden bevorzugt reduziert<sup>1)</sup>. Metallisiert man in situ, indem CdS in Gegenwart des Metallsalzes unter Stickstoffspülung belichtet wird, so werden zunächst die Metall-Ionen, dann Stickstoff reduziert; in beiden Reaktionen fungiert 2,5-DHF als Reduktionsmittel. Beim Arbeiten nach diesem Beladungsverfahren kann die Rückoxidation des abgeschiedenen Metalls ausgeschlossen werden. Dadurch werden die Ammoniakausbeuten der verschieden beladenen Cadmiumsulfide besser vergleichbar. Gegenüber den Messungen mit den bereits metallisierten Proben ergeben sich in der Reaktivitätsreihe zum Teil erhebliche Veränderungen:  $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Co} \approx \text{Cd} \approx \text{Fe} > \text{W} > \text{Cu} \approx \text{Mo} \gg \text{Cr}, \text{Ru}, \text{Rh}$  (inaktiv) (Tab. 3). Die Reaktivität von unbeladenem Cadmiumsulfid wird nur durch Palladium, Platin, Zink und Nickel verbessert, während sie durch Cobalt, Cadmium und Eisen etwa um die Hälfte, durch Wolfram, Kupfer und Molybdän noch stärker und durch Chrom, Ruthenium und Rhodium auf Null gesenkt wird. Überraschend ist der positive Einfluß von Zink, das von den eingesetzten Metallen – zusammen mit Chrom – das negativste Reduktionspotential hat. Im Falle der nicht aktiven Metalle fördert die Metallbeladung die Photokorrosion des Cadmiumsulfids. Der Einfluß von Eisen, Cobalt, Molybdän und Wolfram führt dagegen im Falle der isolierten CdS/M-Pulver (Tab. 2) zu einer Erhöhung der Ausbeute. Dies deutet darauf hin, daß während der Isolierung dieser Pulver nach dem Beladungsverfahren Metalloxide gebildet werden, die Stickstoff photoreduzieren können<sup>5,6,30)</sup>, aber bei der In-situ-Beladung nicht entstehen sollten. Neben diesem Einfluß der Oxidbildung spielt die Größe der abgeschiedenen Metallpartikel und deren Verteilung auf der Oberfläche eine entscheidende Rolle. Da die Photore-

duktion der Metall-Ionen durch 2,5-DHF schneller erfolgt als durch Tartrat/Essigsäure, kann nicht ausgeschlossen werden, daß die In-situ-Beladung zu einer anderen Form der Metallabscheidung führt<sup>31)</sup>.

Tab. 3. Einfluß des Metalls in in situ beladenen CdS-M- und CdS/Pt-M-Pulvern (5 mol-%)<sup>a)</sup> auf die Ammoniakausbeute; 2,5-DHF/Wasser<sup>b)</sup>, 5 h und 17 h,  $\lambda \geq 290 \text{ nm}^c)$

Metall- verbindung	CdS (5 h)	Ausb. NH <sub>3</sub> /μmol CdS/Pt (5 h)	CdS/Pt (17 h)
—	0.24	0.22	—
RuCl <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.58
RhCl <sub>3</sub>	0.00	—	—
K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	1.01	0.35	1.70
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0.77	—	—
CrCl <sub>3</sub>	0.00	—	—
FeSO <sub>4</sub>	0.12	—	0.25
CoSO <sub>4</sub>	0.17	—	0.11
NiSO <sub>4</sub>	0.32	0.14	0.39
CuSO <sub>4</sub>	0.03	—	—
ZnSO <sub>4</sub>	0.52	0.46	1.50
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	0.03	0.10	0.57
CdSO <sub>4</sub>	0.15	—	—
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	0.09	—	0.09

<sup>a)</sup> Je 100 mg CdS bzw. CdS/Pt. — <sup>b)</sup> 7 ml 2,5-DHF/100 ml H<sub>2</sub>O. — <sup>c)</sup> Philips HPK 125 W(1).

Wird bei der In-situ-Beladung platinisiertes Cadmiumsulfid eingesetzt, so erhält man die Reaktivitätsabstufung Zn > Pd > Ni > Mo. Diese beruht auf einer, im Vergleich zu der Reihe mit dem nicht platinisierten Pulver, starken Erniedrigung der Ausbeuten im Falle von Palladium und Nickel, während Zink etwa den gleichen Wert besitzt. Daß platinisiertes Cadmiumsulfid etwa die gleiche Reaktivität besitzt wie nicht platinisiertes, steht im Gegensatz zur Literatur, wobei die experimentellen Bedingungen allerdings nur bedingt vergleichbar sind; im Unterschied zu den Untersuchungen von Miyama<sup>11)</sup> wurden die Belichtungen in Gegenwart eines Donors (2,5-DHF) durchgeführt. Die bei kurzer Belichtungszeit inaktiven Metalle Ruthenium, Eisen, Cobalt und Wolfram induzieren bei längerer Belichtung (17 h) eine mittlere Ausbeute.

#### Einfluß der Metallkonzentration und der Belichtungsdauer

Im Falle der Metalle Zink und Palladium, mit welchen die höchsten Ammoniakausbeuten erzielt wurden, untersuchten wir den Einfluß der Beladungskonzentration auf die Reaktivität in der N<sub>2</sub>-Reduktion. Die Belichtungen erfolgten wieder nach dem In-situ-Verfahren; zusätzlich dazu wurden auch isolierte Proben von CdS/Pd (X–XII) eingesetzt.

Für CdS–Pd erhielten wir ein Ausbeutemaximum bei einer Beladungskonzentration von 5 mol-%, für CdS–Zn dagegen eine annähernd lineare Abhängigkeit von der Metallkonzentration. Im Falle der isolierten Proben von CdS/Pd (X–XII) liegt das Maximum bei einer Beladungskonzentration von 3 mol-%.

Eine weitere Meßreihe mit in situ beladenem CdS–Zn sollte Aufschluß über den zeitlichen Verlauf der N<sub>2</sub>-Reduk-

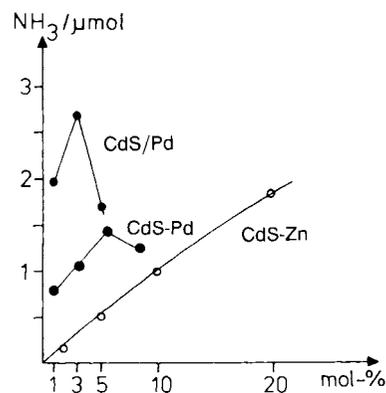


Abb. 2. Abhängigkeit der Ammoniakausbeute von der Beladungskonzentration; je 200 mg von in situ beladenen (CdS–Pd, CdS–Zn) oder isolierten (CdS/Pd, X–XII) Pulvern; 2,5-DHF/Wasser (15:180 ml),  $\lambda \geq 290 \text{ nm}$ , Philips HPK 125 W(0), 22 h

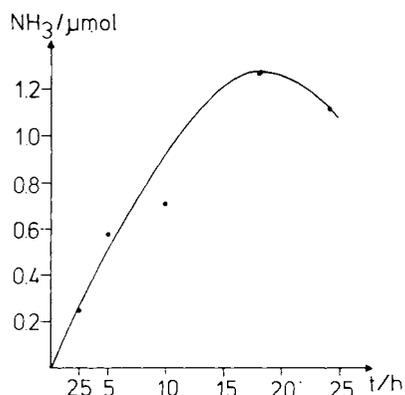


Abb. 3. Abhängigkeit der Ammoniakausbeute von der Belichtungszeit; 100 mg CdS–Zn (10 mol-%), 2,5-DHF/Wasser (10:150 ml),  $\lambda \geq 290 \text{ nm}$ , Philips HPK 125 W(3)

tion liefern. Wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, steigt die NH<sub>3</sub>-Ausbeute in den ersten Stunden linear an und erreicht nach 18 h Belichtungszeit ein Maximum, worauf sie wieder abnimmt; ein ähnlicher zeitlicher Verlauf der Ammoniakbildung wurde auch an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beobachtet<sup>6)</sup>.

#### Diskussion

Der Mechanismus der photochemischen Stickstoff-Reduktion kann im Rahmen des Modells einer kurzgeschlossenen photoelektrochemischen Zelle<sup>32)</sup> diskutiert werden. Durch die Lichtabsorption des Halbleiters entstehen Leitungsband-Elektronen und Valenzband-Löcher, die an verschiedenen Oberflächenzentren eingefangen werden und die Reduktion des adsorbierten Stickstoffs bzw. die Oxidation des adsorbierten 2,5-DHF hervorrufen. Das in letzterer Teilreaktion erzeugte Radikalkation deprotoniert zum allylischen Dihydrofurylradikal, dessen Dimerisierung die Dehydrodimeren von 2,5-DHF liefert<sup>1)</sup>.

Die Reduktion des Stickstoffs kann nach zwei Mechanismen verlaufen, je nachdem, ob die Leitungsband-Elektronen diesen direkt zu N<sub>2</sub><sup>-</sup> oder via adsorbierte Wasserstoffatome, die aus der Reduktion des Wassers stammen, reduzieren.

Wird der zweite Weg bestritten, sollte als Konkurrenzreaktion die Bildung von molekularem Wasserstoff beobachtet werden. Da aber die Induktionsphase der Wasserstoffentwicklung in Gegenwart von Stickstoff fast doppelt so groß ist wie unter Argon (Abb. 1), erscheint es wahrscheinlich, daß Stickstoff direkt reduziert wird. Damit im Einklang ist die Reaktivität von CdS–Zn in der H<sub>2</sub>-Bildung ca. 5–10mal kleiner als die von CdS/Pt<sup>33)</sup>, in der N<sub>2</sub>-Reduktion aber vergleichbar (Tab. 3). Dementsprechend wird durch Beladung des Sulfids mit Platin nur die Photokorrosion erniedrigt, die NH<sub>3</sub>-Ausbeute bei kurzen Belichtungszeiten aber kaum beeinflusst. Die Annahme einer direkten N<sub>2</sub>-Reduktion wird weiter gestützt durch die Belichtung von Cadmiumsulfid in Gegenwart verschiedener Übergangsmetallkomplexe. Es entsteht kein Wasserstoff, jedoch Ammoniak in größeren Ausbeuten<sup>34)</sup>. Die Protonierung und weitere Reduktion von N<sub>2</sub><sup>-</sup> könnte über Diazen verlaufen<sup>2)</sup>, da CdS/Pt die Photohydrierung von 1,2-Diphenyldiazonen zu 1,2-Diphenylhydrazin unter den gleichen Reaktionsbedingungen katalysiert.

An Einkristallen von Cadmiumsulfid werden bei der elektrochemischen Beladung Metalle mit einer Elektronenaustrittsarbeit, die größer ist als die des Halbleiters (z. B. Pd), schichtartig, solche mit einer kleineren oder nur geringfügig größeren dagegen säulenartig abgeschieden (z. B. Pb)<sup>35)</sup>. Bei der photochemischen Beladung hängt die Dispersion des Metalls noch vor der Lichtintensität, der Konzentration der Metall-Ionen und von der Natur des Reduktionsmittels ab, wie an TiO<sub>2</sub>-Filmen gezeigt wurde<sup>26)</sup>.

Auf Grund der kleineren Elektronenaustrittsarbeit von Zink sollte dieses säulenförmig am Platinkontakt des CdS/Pt-Pulvers abgeschieden werden und die Lichtabsorption des Cadmiumsulfids nur wenig verändern, da die Größe der unbeladenen Oberfläche etwa gleich bleibt. Im Einklang damit ändert sich die Geschwindigkeit der H<sub>2</sub>-Entwicklung nach sukzessivem Zusatz von Zinksulfat nicht<sup>1)</sup>, und das intermediär abgeschiedene Metall induziert nur eine geringe Farbänderung des Pulvers. Die lineare Zunahme der Ammoniakausbeute mit der Konzentration des zugesetzten Zinksulfats dürfte daher auf eine Erhöhung der Oberflächenkonzentration an Elektronen und/oder Stickstoff zurückzuführen sein.

Die Beladung mit Palladium ruft dagegen schon bei kleineren Konzentrationen eine Schwärzung des Cadmiumsulfids hervor, und die Ammoniakausbeute durchläuft ein Maximum bei etwa 5 mol-% Pd. Dies steht im Einklang mit der zu erwartenden schichtartigen Palladiumabscheidung, welche die freie Cadmiumsulfid-Oberfläche und damit die effektive absorbierte Lichtintensität verkleinert. Dieser negative Effekt scheint ab 5 mol-% die beiden oben erwähnten positiven Einflüsse zu überwiegen. Im Falle der isolierten CdS/Pd-Pulver tritt dies bereits bei 3 mol-% Pd auf. Dies dürfte auf eine etwas andere Form der Palladiumabscheidung zurückzuführen sein, da in dem In-situ-Verfahren 2,5-DHF, in dem anderen dagegen Tartrat als Reduktionsmittel verwendet wurde.

Die für die metallisierten Cadmiumsulfide erhaltenen Ergebnisse können nur innerhalb der jeweiligen Tabelle verglichen werden, da sowohl die Probenbereitung (isoliert, 4,3

mol-% – in-situ, 5 mol-%) bzw. -mengen (100 bzw. 200 mg) als auch die verwendeten Lichtquellen (Lampen 0–3) variierten (s. Exp. Teil). Infolge der nachgewiesenen Rückoxidation von Ammoniak (s. Abb. 3) ist ein Vergleich der bei kurzen Belichtungszeiten erhaltenen Werte am aussagefähigsten. Aufgrund der – im Vergleich zu reinem Cadmiumsulfid – kleineren Ammoniak-Ausbeuten und der beobachteten starken Schwärzung nach kurzer Belichtungszeit schließen wir, daß die In-situ-Beladung mit den Metallen Chrom, Eisen, Cobalt, Molybdän, Cadmium und Wolfram zu keiner Stabilisierung des Halbleiters führt. Die mit den Metallen Nickel, Zink<sup>33)</sup>, Ruthenium, Rhodium, Palladium und Platin beladenen Proben zeigen dagegen eine größere Photostabilität. Der Befund, daß Ruthenium und Rhodium – die beide in der Wasserstoffentwicklung aktiv sind – in unserem System zwar die Photokorrosion vermindern, aber die Ammoniakbildung unterdrücken, ist ein weiterer Hinweis auf die direkte Reduktion von N<sub>2</sub>. Besonders bemerkenswert ist die hohe Reaktivität der in situ beladenen CdS–Zn-Pulver. Bemerkenswert ist außerdem, daß die in situ platinisierte Probe CdS–Pt zu einer dreimal höheren Ausbeute Anlaß gibt als die vorher isolierte Probe CdS/Pt. Dies läßt auf größere Unterschiede in der Form der Metallbeladung infolge der verschiedenen Verfahren schließen. Die Reaktivitäten der metallisierten Proben CdS–M (Tab. 3, 1. Spalte) korrelieren nicht mit der Elektronenaustrittsarbeit<sup>36,37)</sup> der abgeschiedenen Metalle (eV): Pd (5.0) > Pt (5.03) > Zn (4.3) > Ni (4.73) > CdS (3.9) ≧ Ru (4.8), Rh (5.0); dies deutet darauf hin, daß die Größe der Bandverbiegung nicht ausschlaggebend ist. Ein derartiger Zusammenhang wurde von einigen Autoren<sup>38–40)</sup> angenommen; bei genauer Betrachtung der zitierten Meßergebnisse erscheint diese Annahme als ungerechtfertigt, da auch bei Metallen mit gleicher Elektronenaustrittsarbeit größere Reaktivitätsunterschiede auftraten.

Für die bimetalischen Proben (CdS/Pt–M) ergibt sich ein ähnliches Bild. Während die Beladung mit Zink und Palladium wiederum zu hoher Reaktivität führt, entstehen mit Eisen, Cobalt und Wolfram inaktive Proben; das platinisierte Cadmiumsulfid photokorrodieren dabei stärker. Im Fall von Ruthenium und Molybdän zeigt sich nach längerer Belichtungszeit eine mittlere Reaktivität; die stabilisierende Wirkung der Platinbeladung wird nicht beeinflusst.

Diese Ergebnisse zeigen, daß molekularer Stickstoff beim Belichten von mono- und bimetalisierten Cadmiumsulfid-Pulvern in Gegenwart von 2,5-DHF zu Ammoniak reduziert wird. Die photochemische Beladung mit den verschiedenen Metallen wurde nach einem bekannten und einem neuartigen In-situ-Verfahren durchgeführt; letzteres liefert besonders im Fall der unedlen Metalle besser vergleichbare Resultate. Die höchsten Reaktivitäten erhielten wir mit Zink, Palladium und Platin auf CdS sowie mit Zink und Palladium auf CdS/Pt. Erhöht man die Beladungskonzentration, so durchläuft die Ammoniakausbeute im Fall von Palladium ein Maximum, während sie im Fall von Zink linear zunimmt. Die Ausbeuten liegen im Bereich von Mikromolen und sind gegenüber der Reduktion von Metall-Ionen bzw. Wasser etwa tausendmal niedriger.

Wir danken Herrn A. Stiegelschmitt für elektronenmikroskopische Untersuchungen und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Alle verwendeten Chemikalien entsprachen dem Reinheitsgrad „zur Analyse“; alle bei der Metallisierung eingesetzten Metallsalze enthielten Kristallwasser. 2,5-DHF wurde mittels Säulenchromatographie ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Reaktivitätsstufe I, neutral, 100–125 mesh) von Peroxiden befreit, anschließend destilliert. Alle Reaktionen wurden unter Argon- bzw. Stickstoff-Schutz durchgeführt. Zur Herstellung der Cadmiumsulfid-Suspensionen wurde jeder Ansatz vor der Belichtung 15 min im Ultraschallbad behandelt; das verwendete destillierte Wasser wurde durch mehrmaliges Evakuieren im Ultraschallbad und nachfolgendem Spülen mit Argon von Sauerstoff befreit.

**CdS:** 50 ml 1 M  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung werden unter Rühren zu 150 ml 0,33 M  $\text{CdSO}_4$ -Lösung in 10proz. Ammoniaklösung gegeben und einige Stunden gerührt. Nach Filtrieren wird mit Wasser, verd. Essigsäure und wieder mit Wasser gewaschen und i. Vak. mit  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet; nach dem Trocknen wurde das Pulver fein verrieben und unter  $\text{N}_2$  aufbewahrt. Die spezifische Oberfläche (BET) beträgt 120  $\text{m}^2/\text{g}$  bei einer Partikelgröße von 0,5–2  $\mu\text{m}$ .

**CdS/M:** Die Metallbeladung des Cadmiumsulfids (Proben I–IX) erfolgte nach Lit.<sup>24)</sup> mit einer Metallkonzentration von 4,3 mol-%. Dazu werden 1 g CdS im Mörser verrieben und mit der gelösten Metallverbindung und überschüssigem Tartrat (1,0 mmol) in einer 125-ml-Tauchlampen-Apparatur (Quarz) in 100 ml Wasser gegeben. Nach Einstellen auf pH 4 mittels Essigsäure wurde 30 min im Ultraschallbad suspendiert. Anschließend belichtete man 1 h mit einer Hochdruck-Quecksilberlampe unter Stickstoff-Spülung (Philips HPK 125 W), isolierte die Proben unter  $\text{N}_2$  und trocknete sie im Ölpumpen-Vakuum. Im Falle der Pulver, die mit unedleren Metallen beladen waren, wurde sowohl das Filtrat des Reaktionsgemisches als auch das isolierte Pulver qualitativ auf die Anwesenheit der Elemente geprüft; der Nachweis war in allen Fällen positiv. Im Fall der Probe III (CdS/Pd) wurde das Tartrat erst kurz vor der Belichtung zugegeben; dadurch konnte die Abscheidung von Palladium an der Reaktorwand infolge des hohen Anteils der thermischen Reduktion vermieden werden. Bei den Proben VI (CdS/Fe) und IX (CdS/W) wurde 2,5-Dihydrofuran als Reduktionsmittel eingesetzt, da mit Tartrat keine Abscheidung erfolgte. Zusätzlich zu den in Tab. 2 aufgeführten Proben I–IX wurden noch drei weitere Proben analog zu Probe III mit Palladium der Konzentration 1 (X), 3 (XI) bzw. 5 mol-% (XII) beladen; die isolierten Proben hatten eine hellbraune, dunkelbraune bzw. schwarze Farbe. Versuche zur elektronenmikroskopischen Charakterisierung der oberflächigen Metallinseln blieben wegen der porösen Oberfläche erfolglos. Eine näherungsweise Abschätzung der Dicke der Metallschicht aus den Atomradien liefert eine Beladungsdichte von 0,1 Monolage.

**CdS–M und CdS/Pt–M:** Bei der In-situ-Beladung wurde in Gegenwart von 5 mol-% (Tab. 3) bzw. 10 mol-% (Tab. 1, Abb. 3) der gelösten Metallverbindung belichtet. Der Nachweis des gebildeten elementaren Metalls erfolgte durch Zugabe von Methylviologen ( $\text{MVCl}_2$ ) zu dem Reaktionsgemisch kurz nach Belichtungsende; die Bildung des tiefblauen  $\text{MV}^+$ -Radikals deutet darauf hin, daß das Metall in elementarer Form vorlag.

**Belichtungen:** Diese wurden wie oben, aber in einer 125-ml (Tab. 3; Abb. 1) bzw. 250-ml- (Tab. 1, 2; Abb. 2, 3) Tauchlampenapparatur aus Pyrexglas ( $\lambda \geq 290 \text{ nm}$ ) durchgeführt. Ein ständiger  $\text{N}_2$ -Strom wurde durch das Reaktionsgemisch und die angeschlos-

sene Waschflasche geleitet; die mit 30 ml des Essigsäure/Acetate-Puffers für die kolorimetrische Ammoniak-Bestimmung gefüllt war. Um Verfälschungen der Meßergebnisse infolge altersbedingter Intensitätsschwankungen der Hochdrucklampen auszuschließen, wurden sie nach jeder Meßreihe, entsprechend Tab. 1–3, gewechselt (Lampen 0–3); dadurch können nur die Ausbeuten innerhalb der jeweiligen Tabelle verglichen werden. Die Dunkelreaktionen wurden in derselben Apparatur unter gleichen Bedingungen durchgeführt.

Bei der Belichtung von CdS/Pt (IV) (100 mg) in 2,5-DHF/Wasser (7:100 ml) unter verschiedenen Gasen beträgt die  $\text{H}_2$ -Entwicklung 7 bzw. 6 ml/h und Induktionsphase 18 bzw. 31 min für Argon bzw. Stickstoff. Ammoniak wurde in beiden Versuchen mit Nebelers Reagenz<sup>45)</sup> nachgewiesen.

**Reduktion von 1,2-Diphenyldiazan:** Eine Suspension von 100 mg CdS/Pt (IV) wurde in einem Gemisch von 10 ml 2,5-DHF, 30 ml Wasser und 100 ml Dioxan, welches 5 mmol 1,2-Diphenyldiazan enthält, belichtet. Nach ca. 30 h begann die  $\text{H}_2$ -Entwicklung, und die zu Beginn intensive gelborange Suspension war nun weitgehend entfärbt. Nach Filtrieren und Einengen der Lösung wurde mit wenig Methanol aufgenommen und auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt. Die ausgefallenen farblosen Kristalle wurden IR-spektroskopisch aus 1,2-Diphenylhydrazin identifiziert (Ausb. 702 mg, 76%); dies entspricht einer Umsatzzahl von etwa 5,5 mol 1,2-Diphenyldiazan/mol CdS.

**$\text{NH}_3$ -Test:** Die Bestimmung des Ammoniaks erfolgte kolorimetrisch nach Lit.<sup>23)</sup>. Nach Beendigung der Belichtung wurde das Reaktionsgemisch stark alkalisch gemacht (NaOH) und entstandener Ammoniak bei  $60^\circ\text{C}$  unter  $\text{N}_2$ -Spülung in die Waschflasche mit der Pufferlösung destilliert. Die so erhaltenen Werte wurden durch Subtraktion des Blindwertes ( $\text{NH}_3$ -Gehalt des Reaktionsgemisches vor Belichtung: 0,03  $\mu\text{mol}$ ) korrigiert.

- 1) V. Mitteilung: W. Hetterich, H. Kisch, *Chem. Ber.* **121** (1988) 15.
- 2) G. N. Schrauzer, T. D. Guth, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 7189.
- 3) C. G. Francis, P. P. Radford, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1520.
- 4) E. Endoh, A. J. Bard, *Nov. J. Chim.* **11** (1987) 217.
- 5) N. N. Lichtin, K. M. Vijayakumar, M. M. Khader, *Proc. Bienn. Congr. Int. Sol. Energy Soc.* **9** (1985) 1870.
- 6) N. N. Lichtin, K. M. Vijayakumar, *J. Indian Chem. Soc.* **63** (1986) 29.
- 7) K. Tennakone, S. Wickramanayake, C. A. N. Fernando, O. A. Ileperuma, S. Punchikewa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1078.
- 8) <sup>8a)</sup> V. Augugliaro, A. Lauricella, L. Rizzuti, M. Schiavello, A. Sclafani, *Int. J. Hydrogen Energy* **7** (1982) 845. — <sup>8b)</sup> V. Augugliaro, F. D'Alba, L. Rizzuti, M. Schiavello, A. Sclafani, *Int. J. Hydrogen Energy* **7** (1982) 851.
- 9) L. Palmisano, V. Augugliaro, A. Sclafani, M. Schiavello, *J. Phys. Chem.*, im Druck.
- 10) M. M. Khader, N. N. Lichtin, G.-H. Vurens, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *Langmuir* **3** (1987) 303.
- 11) H. Miyama, N. Fuji, Y. Nagae, *Chem. Phys. Lett.* **74** (1980) 523.
- 12) M. M. Taqui Khan, R. C. Bhardwaj, C. Bhardwaj, *Indian J. Chem., Sect. A*, **25** (1986) 1.
- 13) G. Twardzik, W. Hetterich, H. Kisch, Manuskript in Vorbereitung.
- 14) J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, R. Ziessel, *Nov. J. Chim.* **3** (1980) 623.
- 15) J. R. Harbour, R. Wolkow, M. L. Hair, *J. Phys. Chem.* **85** (1981) 4026.
- 16) M. Matsumura, S. Furukawa, Y. Saho, H. Tsubomura, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 1327.
- 17) R. Baba, S. Nakabayashi, A. Fujishima, K. Honda, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 1902.
- 18) D. E. Aspnes, A. Heller, *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 4919.
- 19) N. Zeug, *Dissertation*, Universität Dortmund, 1983.

- <sup>20)</sup> D. Meissner, C. Benndorf, R. Memming, *Appl. Surf. Sci.* **27** (1987) 423.
- <sup>21)</sup> D. Meissner, R. Memming, B. Kastening, *Chem. Phys. Lett.* **127** (1986) 419.
- <sup>22)</sup> M. Halmann, K. Zuckermann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 455.
- <sup>23)</sup> J. Kruse, M. G. Mellon, *Sewage & Industr. Wastes* **24** (1952) 1098.
- <sup>24)</sup> B. Kraeutler, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 4317.
- <sup>25)</sup> W. W. Dunn, A. J. Bard, *Nouv. J. Chem.* **5** (1981) 651.
- <sup>26)</sup> J. W. M. Jacobs, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 6507.
- <sup>27)</sup> W. Hetterich, H. Kisch, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>28)</sup> J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, R. Ziessel, *Nouv. J. Chem.* **4** (1980) 623.
- <sup>29)</sup> K. Aika, *Angew. Chem.* **98** (1986) 556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 558.
- <sup>30)</sup> E. Endoh, J. K. Leland, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 6223.
- <sup>31)</sup> H. Nakamatsu, T. Kawai, A. Koreeda, S. Kawai, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82** (1985) 527.
- <sup>32)</sup> A. J. Bard, *Science* **207** (1980) 139.
- <sup>33)</sup> W. Hetterich, H. Kisch, Manuskript in Vorbereitung.
- <sup>34)</sup> W. Hetterich, H. Kisch, Manuskript in Vorbereitung.
- <sup>35)</sup> P. Bindra, H. Gerischer, D. M. Kolb, *J. Electrochem. Soc.* **124** (1977) 1012.
- <sup>36)</sup> S. Trasatti, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **68** (1972) 229.
- <sup>37)</sup> R. Memming, *Electrochim. Acta* **25** (1980) 77.
- <sup>38)</sup> Y. Nosaka, Y. Ishizuka, H. Miyama, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **90** (1986) 1199.
- <sup>39)</sup> T. Sakata, T. Kawai, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 2344.
- <sup>40)</sup> S. Teratani, J. Nakamichi, K. Taya, K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55** (1982) 1688.
- <sup>41)</sup> J. R. Rossum, P. A. Villaruz, *J. Am. Water Works Assoc.* **55** (1963) 657.

[301/88]