



Supporting Information

© Wiley-VCH 2007

69451 Weinheim, Germany

A Titanium Disilicide-derived Semiconducting Catalyst for Water Splitting under Solar Radiation – Reversible Storage of Oxygen and Hydrogen

Peter Ritterskamp,^[a] Andriy Kuklya,^[a] Marc Wüstkamp,^[a] Klaus Kerpen,^[a] Claudia Weidenthaler,^[b] Martin Demuth^{[a]*}

^[a] Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie, D-45413 Mülheim an der Ruhr, Germany;

^[b] Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-45470 Mülheim an der Ruhr, Germany (XRD/XP spectroscopy)

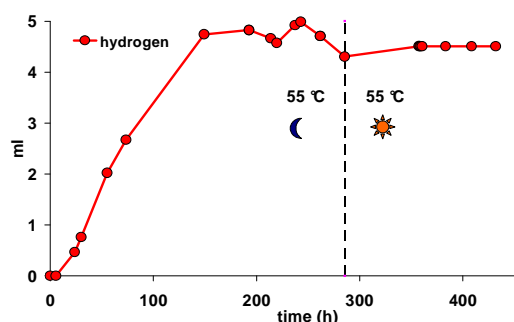


Figure 6. Dark reaction at 55 °C under nitrogen is subsequently (after ca. 285 h) exposed to halogen light: no further hydrogen production is observed. Conclusion: the catalytic centers for water oxidation and reduction are built up in the initial phase of the reactions, but in light only.

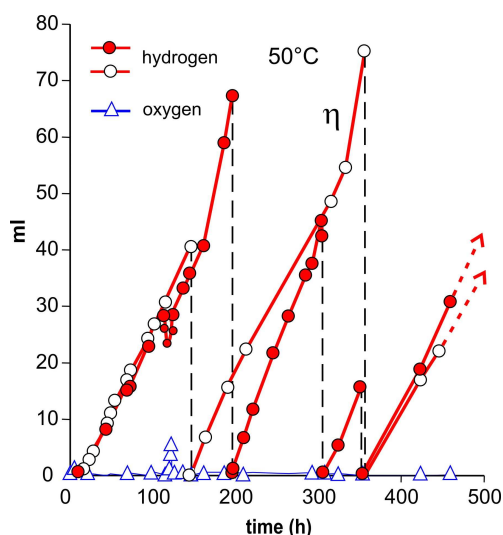
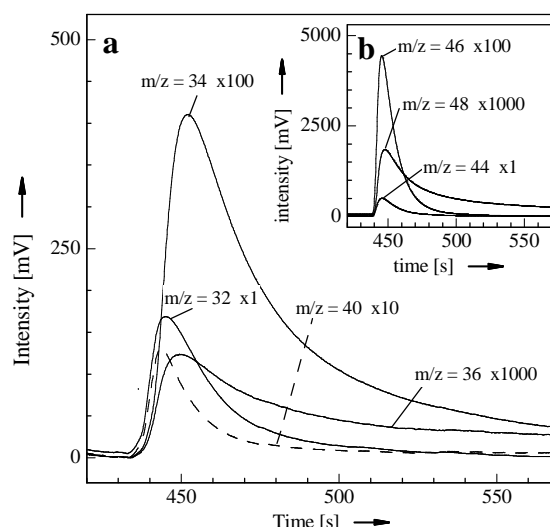


Figure 7. Increased efficiency η of water splitting at 1.1-1.2 bar with the TiSi_2 -based catalyst (>325 mesh) as determined by hydrogen evolution. Dashed lines: pressure release and flushing the gas phase with nitrogen (scale shift of hydrogen and oxygen concentration to 0). In one example (reaction at 50 °C, red circles) oxygen was released from storage after low conversion by heating to 100 °C in the dark (the intensity of the oxygen peak is amplified 4x; cf. run 1 in Table 1); thereafter the irradiation was continued at 50 °C.

Figures 8a/b. Mass spectroscopic measurements of gas phase after oxygen evolution at 100 °C of a reaction run with 10 % ^{18}O -enriched water. Figure **a** shows the oxygen and **b** the carbon dioxide ion



signals. The signal intensity of the latter varies strongly by experiment and cannot be compared with the intensity scale of oxygen since the sample handling is qualitative only. The $m/z = 36$ signal contains contributions of ^{36}Ar , $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ and a small CO_2 -induced artefact.

XRD Data

Sample analysis by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). This method is complementary XPS (main text) since it analyzes the crystalline phases of the bulk material whereas information about the chemical composition of the surface is provided by XPS.

The XRD pattern of sample which has run for 1000 h at 60 °C under standard conditions shows several crystalline phases (Figure 9) and is unchanged as compared to a sample analysis of starting titanium disilicide. Main crystalline components are TiSi_2 , followed by TiSi . Reflections exhibiting low intensities indicate the presence of small amounts of metallic Si and Ti. The arrow in Figure 9 marks an additional reflection which cannot be assigned to any crystalline phase. No reflections belonging to silicon dioxide or titanium dioxide phases are visible. The pattern reveals no noticeable change even after extended reaction times of “ TiSi_2 ” (TiSi_2 being the major component of the alloy).

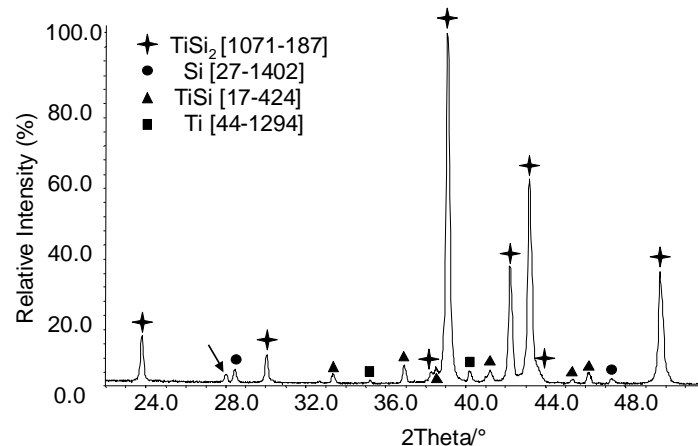


Figure 9. Typical XRD pattern of “ TiSi_2 ” (major component). The number in brackets correspond to the best-matched pattern from the ICDD reference database [23].

Ein auf Titandisilicid basierender, halbleitender Katalysator zur Wasserspaltung mit Sonnenlicht – Reversible Speicherung von Sauerstoff und Wasserstoff ^[1]

Peter Ritterskamp,^[a] Andriy Kuklya,^[a] Marc Wüstkamp,^[a] Klaus Kerpen,^[a] Claudia Weidenthaler,^[b] Martin Demuth^{[a]*}

^[a] Max-Planck-Institut für Bioorganische Chemie, D-45413 Mülheim an der Ruhr;

^[b] Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-45470 Mülheim an der Ruhr (XRD/XP-Spektroskopie)

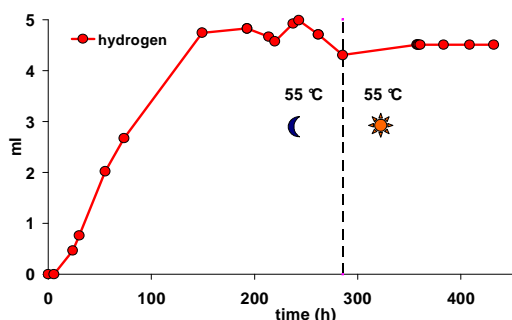


Abbildung 6. Eine Dunkelreaktion, die bei 55 °C unter Stickstoff gefahren wurde, wurde anschliessend dem Licht ausgesetzt (nach ca. 285 h) und dabei keine weitere Wasserstoffentwicklung gemessen. Folgerung: Der Aufbau der katalytischen Zentren für die Wasserspaltung und Wasserstoffentwicklung nach Gleichungen (2) und (3) geschieht in den ersten Reaktionsstunden und nur im Licht.

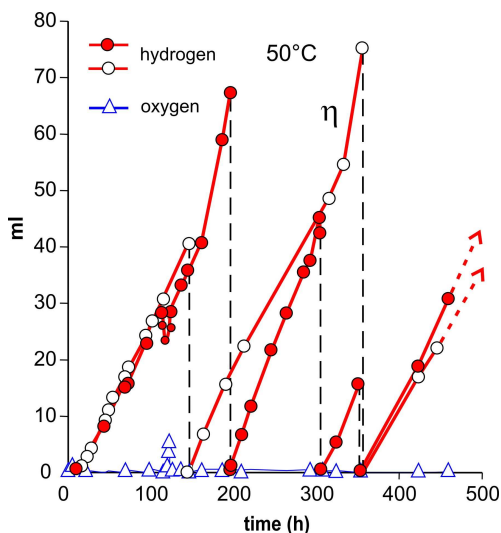
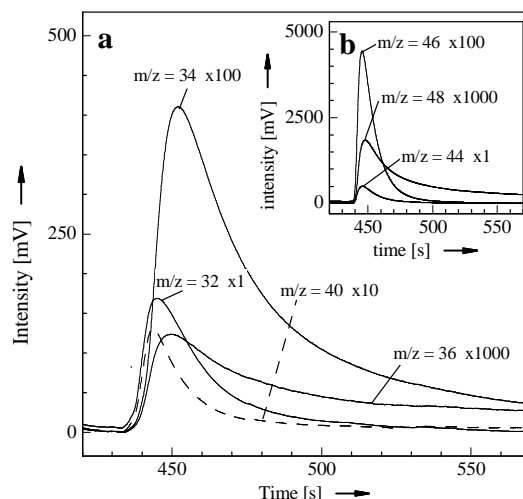


Abbildung 7. Erhöhter Wirkungsgrad η der Wasserspaltung bei 1.1-1.2 bar, die indirekt durch die Wasserstoffentwicklung bestimmt wurde. Durchbrochene Linien kennzeichnen das Spülen der Reaktion mit Stickstoff und damit das Ausgleichen des Drucks (Gaskonzentrationen = 0). In einer Reaktion bei 50 °C (rote Kreise) wurde der Sauerstoff nach kleinem Umsatz durch Aufheizen bei 100 °C im Dunkeln aus dem Speicher freigesetzt (die Intensität des Sauerstoffsignals ist um den Faktor 4 verstärkt, siehe Exp. 1 in Tabelle 1); anschliessend wurde die Belichtung bei 50 °C weitergeführt.



Abbildungen 8a/b. Massenspektroskopische Messungen der Gasphase nach der Freisetzung von Sauerstoff bei 100 °C von einer Reaktion, die mit 10 % ¹⁸O-angereichertem Wasser durchgeführt wurde. Während Abb. 8a die Sauerstoffbestimmung zeigt, sind in Abb. 8b Signale von Kohlenstoffdioxid gezeigt, die mit unterschiedlichen Amplituden relativ zum Sauerstoff auftreten. Da diese versuchsbedingt variieren (qualitative Analyse), können die Amplituden in a und b nicht miteinander verglichen werden. Den Ursprung des Kohlenstoffdioxids können wir noch nicht zuordnen. Das m/z = 36-Signal enthält Beiträge von ³⁶Ar, ¹⁸O¹⁸O und einen kleinen durch das CO₂-Signal induzierten Artefakt.

XRD -Daten

Abb. 9 zeigt die Röntgenstruktur-Analyse einer Probe des in dieser Arbeit verwendeten Katalysators (Hauptkomponente TiSi₂), der 1000 h bei 60 °C und unter Standardbedingungen verwendet wurde. Es sind verschiedene kristalline Phasen sichtbar und die Analyse fällt unverändert aus im Vergleich zu derjenigen des Ausgangsmaterials. Die Hauptkomponente ist TiSi₂, gefolgt von TiSi. Reflexionen mit niedriger Intensität zeigen das Vorhandensein von Si und Ti. Der Pfeil in der Abbildung bezeichnet eine Reflexion, die nicht zugeordnet werden kann. Interessanterweise sind keine Signale sichtbar, die SiO₂ oder TiO₂ entsprechen.

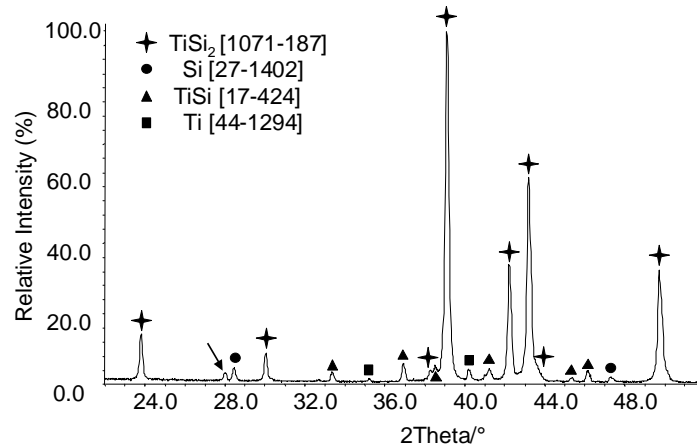


Abbildung 9. Die Zahlen in Klammern entsprechen den Mustern mit bester Datenübereinstimmung. Charakteristisches XRD-Muster von "TiSi₂" (Hauptkomponente) mit der ICDD Datenbank [23].