

Notizen

Zinksulfid als Photokatalysator der Konvertierung von Kohlenmonoxid

Horst Kisch* und Wilhelm Schlamann

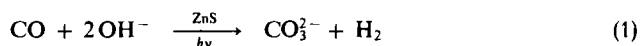
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie,
Stiftstr. 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 20. Juni 1986

Photochemical Water-Gas Shift Reaction Catalyzed by Zinc Sulfide

Irradiation of an aqueous suspension (pH 14) of n-zinc sulfide in the presence of carbon monoxide leads to a catalytic formation of hydrogen and carbonate. From the 1:1 ratio of these products the process is formulated as a water-gas shift reaction. The quantum yield of the hydrogen evolution is 0.008 at $\lambda = 320$ nm. Only minor amounts of hydrogen are formed at $\text{pH} \leq 10$.

Im Gegensatz zur thermischen Katalyse der Konvertierung von Kohlenmonoxid¹⁾ gibt es nur wenige Untersuchungen zur photochemischen Variante dieser Reaktion. So wurde über die homogene Photokatalyse durch $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{bipy})_2]\text{Cl}$ in wäßriger Lösung kurz berichtet²⁾, während die heterogene Photokatalyse mit gasförmigem Wasser durch platinisiertes Titandioxid etwas ausführlicher bearbeitet wurde^{3,4)}. Auch mit Rhodium beladenes Siliciumcarbid oder Cadmiumsulfid ergibt in wäßriger Suspension bei Gegenwart von Kohlenmonoxid beim Belichten Wasserstoff⁵⁾. Im Zuge unserer Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften von Zinksulfid haben wir gefunden, daß dieser Halbleiter ebenfalls als Photokatalysator der Konvertierungsreaktion fungieren kann (Gl. 1).



Belichtet man eine alkalische Suspension (pH 14) von 0.3 mmol Zinksulfid in 120 ml Wasser unter Durchleiten von Kohlenmonoxid mit polychromatischem Licht in einer Quarzglasapparatur ($\lambda \geq 248$ nm), so beobachtet man eine Aufnahme von Kohlenmonoxid, welche nach 28 h zum Stillstand kommt. Zu diesem Zeitpunkt wurden 22.3 mmol Kohlenmonoxid verbraucht, und in der Lösung ließen sich gravimetrisch 21.9 mmol Carbonat nachweisen (Abb. 1). Dies entspricht einer Umsatzzahl von 73 mol CO/mol ZnS bzw. etwa 140 Monolagen CO/h⁶⁾ und dokumentiert die katalytische Wirksamkeit des Halbleiterpulvers. Die gleiche Reaktion läuft ab, wenn durch Solidexglas ($\lambda \geq 290$ nm) belichtet wird. Bei pH 10 bzw. 7 wird dagegen nur sehr wenig Kohlenmonoxid aufgenommen, und es läßt sich kein Carbonat nachweisen.

* Neue Adresse: Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen.

Aus experimentellen Gründen konnte der gleichzeitig gebildete Wasserstoff nur qualitativ nachgewiesen werden. Zur quantitativen Bestimmung wurde die Belichtung in einer 4-ml-Küvette unter Verwendung von 0.01 mmol Zinksulfid und Licht der Wellenlänge $\lambda \geq 320$ nm durchgeführt⁷⁾. Der zeitliche Verlauf der H_2 -Entwicklung ist in Abb. 2 wiederge-

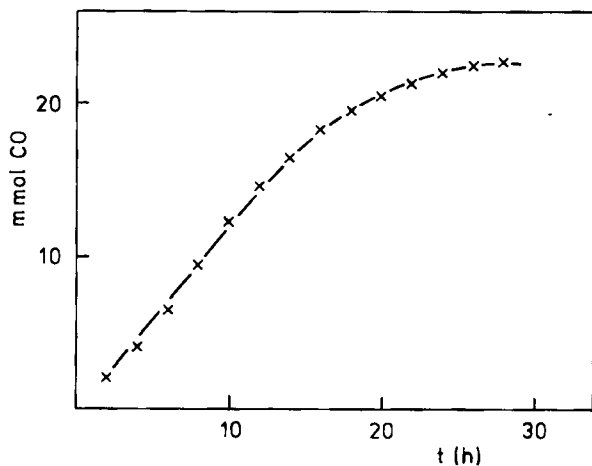


Abb. 1. Kohlenmonoxidaufnahme in Abhängigkeit von der Belichtungszeit; 0.3 mmol ZnS suspendiert in 120 ml KOH (pH 14), $\lambda \geq 248$ nm)

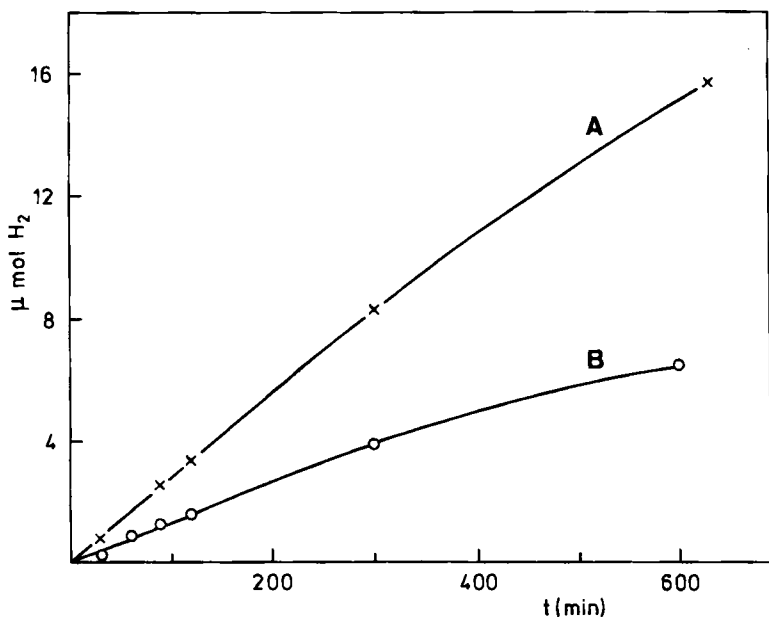
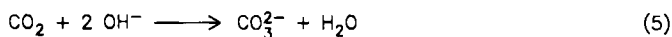
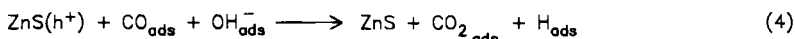
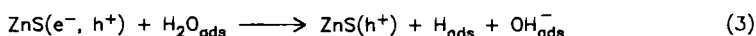


Abb. 2. Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Belichtungszeit; 0.01 mmol ZnS suspendiert in 4 ml KOH (pH 14), $\lambda \geq 320$ nm; A: unter Kohlenmonoxid, B: unter Argon

geben. Nach 1000 min wurden 0.03 mmol Wasserstoff und 0.03 mmol Carbonat nachgewiesen. Zusammen mit dem Befund, daß der Verbrauch von Kohlenmonoxid der Bildung von Carbonat entspricht, ergibt sich die Stöchiometrie der Reaktion gemäß Gl. (1). Die Quantenausbeute der Wasserstoffbildung hat bei $\lambda = 320$ nm einen Wert von 0.008.

Ohne Belichtung läuft die Reaktion weder bei Raumtemperatur noch bei 100°C (8 at CO₂) ab. Belichtet man in Abwesenheit von Zinksulfid, entsteht ebenfalls kein Wasserstoff. Wird Kohlenmonoxid durch Argon ersetzt, findet eine stöchiometrische Wasserstoffentwicklung statt, wie sie auch an kolloidalem Zinksulfid beobachtet wurde⁸⁾ (Abb. 2). In unserem Fall ist diese von einer starken Photokorrosion des Zinksulfids begleitet, welches sich durch die damit verbundene Bildung von elementarem Zink schwarz verfärbt⁹⁾. In Gegenwart von Kohlenmonoxid ist die Photokorrosion wesentlich schwächer, und die katalytische Aktivität bleibt bis etwa 20 h Belichtungszeit konstant.

Der Mechanismus dieser halbleiterkatalysierten Photokonvertierung von Kohlenmonoxid ist nicht bekannt, ein plausibler Ablauf kann aber in Analogie zur Titandioxid-katalysierten Reaktion postuliert werden^{3,4)}, wobei Ad- und Desorptionsschritte der Einfachheit halber weggelassen sind (Gl. 2–6).



Durch die Lichtabsorption entsteht auf der Zinksulfidoberfläche ein Elektron-Lochpaar, welches rekombinieren oder Redoxreaktionen eingehen kann. Ohne Kohlenmonoxid überwiegt die Photokorrosion, deren kathodischer Teil zu stöchiometrischer Wasserstoffbildung, der anodische zu elementarem Schwefel führt⁸⁾. In Gegenwart von adsorbiertem Kohlenmonoxid¹⁰⁾ und Hydroxid-Ionen wird letzterer zu Gunsten der Oxidation gemäß Gl. (4) zurückgedrängt, wodurch eine katalytische Reaktion möglich wird. Die starke pH-Abhängigkeit deutet darauf hin, daß dieser Schritt nur bei sehr großer Hydroxid-Ionenkonzentration mit der Rekombination und Korrosion konkurrieren kann. Produktbildung gemäß Gl. (5) und (6) beendet den Reaktionszyklus. Alternativ zu diesem Vorschlag könnte adsorbiertes Kohlenmonoxid zunächst zu Formiat reagieren, welches dann in einem zweiten photochemischen Schritt^{8,11)} die Endprodukte ergäbe. Bisher gibt es dafür keine experimentellen Hinweise.

Für finanzielle Unterstützung danken wir dem *Fond der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Kohlenmonoxid bzw. Argon durchgeführt. Der pH-Wert wurde mit KOH eingestellt. Zur Herstellung der Zinksulfidsuspension wurde jeder Ansatz vor der Belichtung 15 min im Ultraschallbad behandelt. Präparative Belichtungen erfolgten in einer Tauchlampenapparatur mit einem Quarz- ($\lambda \geq 248$ nm) oder Solidex-Innenschacht ($\lambda \geq 290$ nm) unter Verwendung einer Hg-Hochdrucklampe (Philips HPK 125 W). CO wurde dabei mittels einer Schlauchpumpe kontinuierlich durch die Lösung gepumpt und seine Aufnahme volumetrisch bestimmt. Das gebildete Carbonat wurde gravimetrisch be-

stimmt. Für Belichtungen in der 4-ml-Gasausspülküvette wurde eine Xe/Hg-2500-W-Hochdrucklampe und das Filter Schott WG 320 ($\lambda \geq 320$ nm) verwendet. Die Carbonatbestimmung erfolgte in diesem Fall nach Ansäuern der Reaktionslösung gaschromatographisch als CO_2 . Die Bestimmung der Quantenausbeute (Exp. Bedingungen wie in Abb. 2) und weitere Details sind in Lit.¹²⁾ enthalten. H_2 wurde gaschromatographisch bestimmt.

ZnS : 28.7 g (0.10 mol) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ werden in 100 ml H_2O unter Rühren im Ultraschallbad tropfenweise mit einer Lösung von 24 g (0.10 mol) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml H_2O versetzt. Nach 30 min wird der feine Niederschlag abgesaugt, mit H_2O gewaschen und i. Vak. bei Raumtemp. getrocknet. Die Oberfläche dieses Pulvers beträgt $100 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET-Methode), der Bandabstand ergibt sich aus Messung des diffusen Reflexionsspektrums als 3.48 eV ¹³⁾.

CAS-Registry-Nummern

CO: 630-08-0 / ZnS : 1314-98-3 / CO_3^{2-} : 3812-32-6 / H_2 : 1333-74-0 / H_2O : 7732-18-5 / OH^- : 14280-30-9

- ¹⁾ W. Keim, Ed., *Catalysis in C_1 -Chemistry*, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, 1983; P. C. Ford, *Acc. Chem. Res.* **14**, 32 (1981).
- ²⁾ D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1213.
- ³⁾ S. Sato und J. M. White, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 720 (1980); Shin-min Fang, Bor-Her Chen und J. M. White, *J. Phys. Chem.* **86**, 3126 (1982).
- ⁴⁾ Sh.-Ch. Tsai, Ch.-Ch. Kao und Y.-W. Chung, *J. Catal.* **79**, 451 (1983).
- ⁵⁾ D. H. M. W. Thewissen, A. H. A. Tinnemans, M. Euwhorst-Reinten, K. Timmer und A. Mackor, *Nouv. J. Chim.* **7**, 73 (1983).
- ⁶⁾ Abgeschätzt für eine Oberfläche von $100 \text{ m}^2/\text{g}$ unter der Annahme, daß eine Monolage 10^{14} Teilchen/ cm^2 entspricht; siehe z. B. L. Childs und D. F. Ollis, *J. Catal.* **66**, 383 (1980). Für die Oberflächenbestimmung danken wir Herrn Prof. Dr. G. Emig.
- ⁷⁾ Bei dieser Wellenlänge ist eine Lichtabsorption durch geringe Mengen HS^- ausgeschlossen; H. Kisch, A. Fernández und R. Millini, *Chem. Ber.* **119**, 3473 (1986), voranstehend.
- ⁸⁾ A. Henglein und M. Gutierrez, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87**, 852 (1983); A. Henglein, M. Gutierrez und Ch.-H. Fischer, ebenda **88**, 170 (1984).
- ⁹⁾ H. Patz und P. W. Schenk, *Angew. Chem.* **49**, 822 (1936).
- ¹⁰⁾ Für den Halbleiter Zinkoxid ist eine Chemisorption nachgewiesen ($\Delta H = 12 \text{ kcal/mol}$); A. B. Anderson und J. A. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 1385 (1986).
- ¹¹⁾ J. Bücheler und H. Kisch, *Publ. in Vorbereitung*.
- ¹²⁾ N. Zeug, J. Bücheler und H. Kisch, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 1459 (1985).
- ¹³⁾ G. Twardzik und H. Kisch, unveröffentlichte Ergebnisse.

[125/86]