

Etapa II – 2011

1. Prepararea sistemelor supramoleculare de tip fotosensibilizator organic incapsulat

Suportarea ftalocianinelor (Cu(II) ftalocianina - acid tetrasulfonic - sare tetrasodiu, Fe(III) ftalocianina-4,4', 4'', 4''' - acid tetrasulfonic - sare monosodiu, Ni(III) ftalocianina - acid tetrasulfonic - sare tetrasodiu furnizate de Sigma Aldrich) pe hidrotalcit comercial s-a efectuat prin exploatarea efectului de memorie a hidrotalcitului. Astfel, 5 g de hidrotalcit s-au tinut la calcat timp de 5 ore la 400°C dupa care s-au adaugat intr-o solutie apoasa continand cantitatea dorita de metal-ftalocianina (pentru 0,5%, 1% si respectiv 1,5% in greutate MPC@LDH) si s-a mentinut sub agitare timp de 12 ore. Solidul astfel rezultat s-a filtrat, s-a spalat cu apa distilata si s-a uscat. Catalizatorii astfel obtinuti au fost caracterizati prin spectroscopie DRIFT, spectroscopie DR-UV-Vis), spectroscopie Raman, difractie de raze X, determinari de suprafata specifica BET care au confirmat prezenta cromoforului organic in catalizatori.

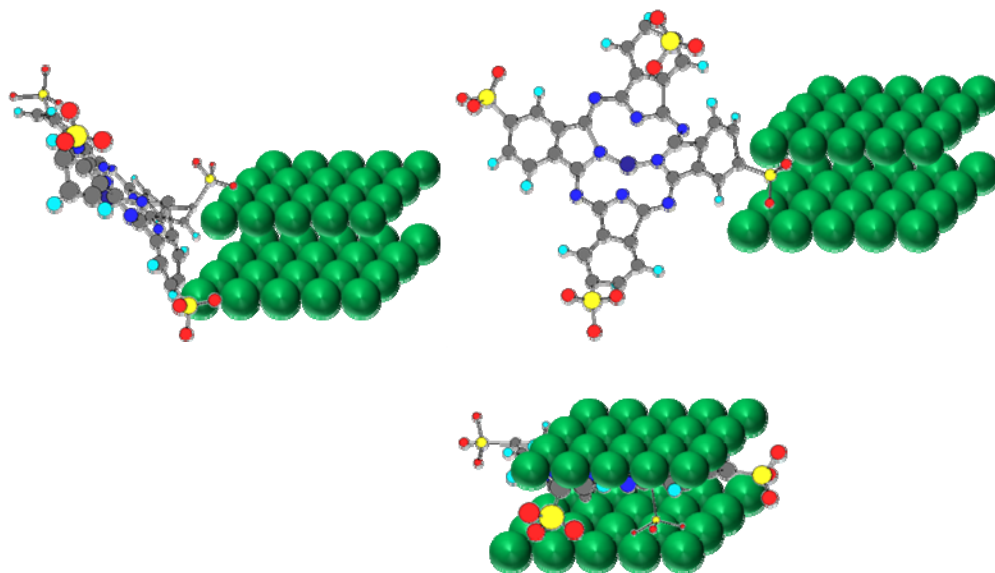


Figura 1. Pozitii posibile ale MPCs intre straturile hidroxidice

Difractogramele probelor MePcS suportate pe hidrotalciti sunt similare cu cele ale precursorului in care se considera ca doar ionul CO_3^{2-} ocupa spatial interlamelar. Aceasta este o dovada a faptului ca metaloftalocianinele nu sunt prezente intre straturile hidroxidice ci probabil pe suprafata bazala sau pe muchii (figura 1)

2. Testarea catalizatorilor in reactia de producere fotocatalitica a hidrogenului

A. Catalizatori de tipul TiO_2 modificat (V, Mn, Cr, Au, N, N+S)

TiO_2 (TiO_2) dispersat in SiO_2 (5% $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$), modificat cu metale (Mn, Cr sau V – preparati prin impregnare: 1%Cr/5% $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, 1%Mn/5% $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, 1%V/5% $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, 1%Cr/ TiO_2 , 1%Mn/ TiO_2 , 1%V/ TiO_2) sau nemetale (N sau S – preparati prin impregnare cu uree sau tiouree: 1%N-5% $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, 1%S-5% $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, 1%N,1%S-5% $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, N- TiO_2 , S- TiO_2 , N,S- TiO_2) sau acoperit cu nanoparticule de Au (preparat prin precipitare-depunere: 0.5%Au/5% $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, 0.5%Au/ TiO_2) s-au testat in fotoproducerea de hidrogen din solutii de zahar. Prepararea si caracterizare acestora a fost prezentata in raportul etapei I. Pentru teste s-au utilizat 0.05g de catalizator si 5 mL de solutie de zahar comercial in apa (10%). Timpul total de reactie a fost doua ore, luandu-se probe la fiecare 15 minute.

Cantitatea de hidrogen produsa pentru sistemele avand ca suport $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ a fost similara pentru 1%M/5% $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ si 0.5%Au/5% $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ si respecta ordinea 1%V/5% $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2 > 0.5\% \text{Au}/5\% \text{TiO}_2/\text{SiO}_2 > 1\% \text{Mn}/5\% \text{TiO}_2/\text{SiO}_2 > 1\% \text{Cr}/5\% \text{TiO}_2/\text{SiO}_2 \gg 5\% \text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Aceasta ordine a activitatii este o reflexie a abilitatii diferite a ionilor metalici sa capteze si sa transfere electroni si goluri.

Cum ionii Mn si V pot capta atat electroni cat si goluri, doparea cu acesti ioni metalici poate imbunatati activitatea fotocatalitica a dioxidului de titan in producerea de hidrogen [2]. Ionul de Cr nu poate capta decat un singur tip de purtator de sarcina, asa ca activitatea acestuia este mai scazuta [3]. In plus, desi catalizatorii cu Mn, Cr si Au prezinta o absorbtie mai mare in domeniul vizibil, acestia nu au o activitate mai mare decat catalizatorul cu V. Se poate presupune ca acest comportament diferit al catalizatorului cu vanadiu se coreleaza cu capacitatea acestuia mai crescuta de a coordina si elibera oxigen.

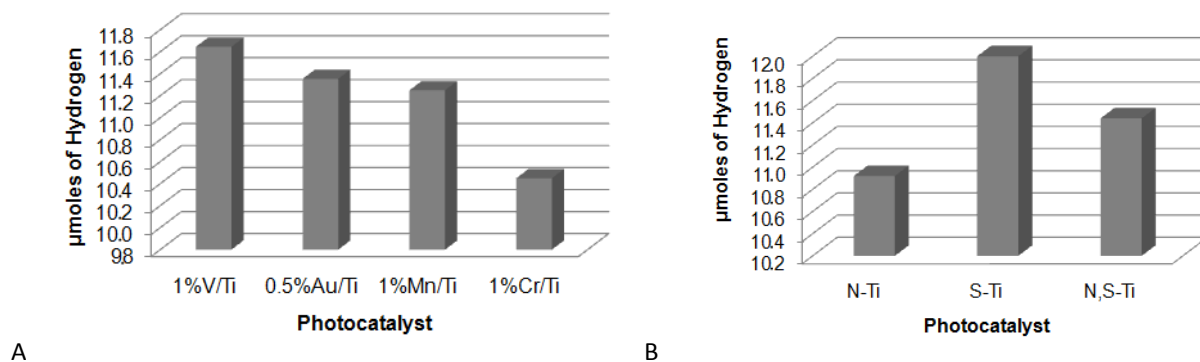


Figura 2. Productia de hidrogen pe catalizatori A. 1%M/5%TiO₂/SiO₂ si 0.5%Au/5%TiO₂/SiO₂; B. TiO₂ dopat cu anioni

In plus fata de capacitatea imbunatatita a TiO₂ de oxida si de a reduce, este necesar un synergism intre fazele TiO₂ si SiO₂. Desi depunerea aurului conduce la o usoare crestere a benzii interzise a suportului, in urma excitarii aurului, electronii plasmonului superficial pot fi injectati in banda de conductie a dioxidului de titan promovand separarea de sarcina. Interesant, activitatea fotocatalitica crescuta a 0.5%Au/1%TiO₂/SiO₂ s-a atins pentru o compozitie care corespunde celui mai scazut raport atomic M/Ti din seria de catalizatori si care este de pana la opt ori mai scazuta decat pentru celelalte metale.

Doparea TiO₂-SiO₂ cu nemetale a condus la catalizatori cu activitate mai scazuta. Doparea cu nemetale produce materiale care prezinta o activitate medie de aproximativ patru ori mai scazuta decat cea a probelor modificate cu metale. Asa cum se poate vedea din figura 2B, doparea cu S prezinta o viteza de generare a hidrogenului mai crescuta decat pentru fotocatalizatorii dopati cu N sau N,S. Pe de alta parte, doparea cu N poate produce ingustarea benzii interzise datorita unei translatari in sus a benzii de valenta [4]. In acelasi timp sunt generate goluri care au putere mai scazuta de oxidare. Cum banda interzisa se ingusteaza, recombinarea electron-gol este mai rapida si din acest motiv activitatea N-TiO₂ este mai redusa decat cea a TiO₂ [5] nedopat si de asemenea mai mica decat in cazul S-TiO₂.

S-a observat ca in cazul catalizatorilor de tip 1%M/5%TiO₂/SiO₂, evolutia hidrogenului urmeaza o tendinta graduala (figura 3) in comparatie cu materialele dopate cu anioni care prezinta o panta usor crescatoare urmata de o crestere abrupta a activitatii dupa 75 de minute de iradiere.

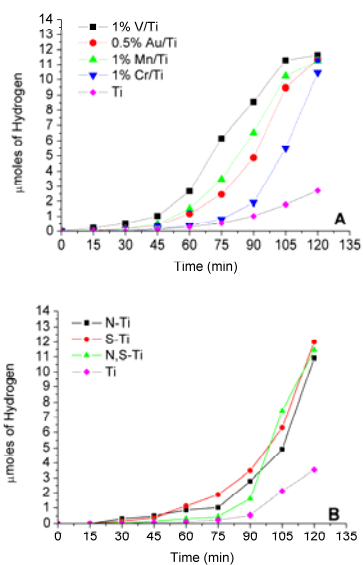
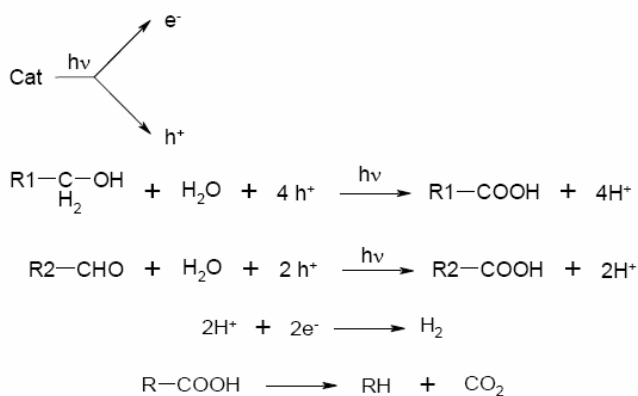


Figura 3. Evolutia hidrogenului in functie de timp pentru: A. 5%TiO₂/SiO₂ dopat cu cationi si nedopat; B. TiO₂ dopat cu anioni si nedopat

Datele analitice sustin o propunere de mecanism conform caruia etapa initiala este oxidarea acoolului sau aldehidei organice. Apa actioneaza ca un agent de oxidare. Apoi protonii consuma electronii fotogenerati intr-o reducere conventionala conducand la hidrogen gazos. Formarea acizilor carboxilici reprezinta urmatorul pas in degradarea sucrozei (daca consideram zaharul comercial ca sucroza 100%). Acestia sunt decarboxilati cu eliberare de CO₂ (Schema 1).



Schema 1. Mecanismul general posibil de foto-producere a hidrogenului din zahar.

In toate cazurile, cantitatea de CO₂ colectata in gazometru a fost apropiata de raportul teoretic hidrogen la dioxid de carbon (=2), calculat conform reactiei chimice (ecuatia 5):

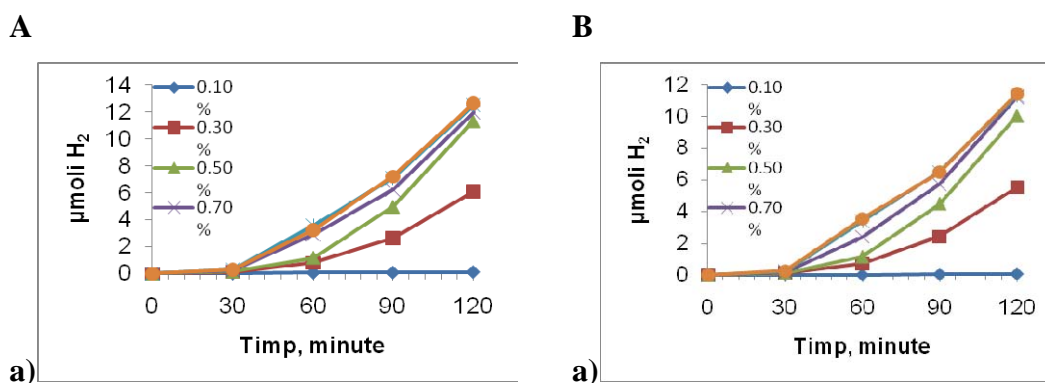


Interesant, in cazul modificati cu metale, ordinea productiei de CO_2 dupa 2 ore de iradiere s-a modificat, catalizatorii continand aur prezentand cea mai mare activitate. Aceasta se poate atribui proceselor de oxidare avansata, existand posibilitatea ca nanoparticulele de aur sa actioneze simultan ca centri activi de oxidare.

B. Catalizatori de tipul Au/TiO₂ si Au/TiO₂-SiO₂

Fotocatalizatorii de tipul Au/ TiO₂ si Au/TiO₂-SiO₂ s-au testat in reactia de fotoproducere a hidrogenului din solutii de de glicerol 5 si respectiv 10%. Experimentele s-au efectuat in eprubete de pirex prevazute cu dopuri de cauciuc prin care s-au putut extrage probele cu ajutorul unei seringi de gaze. Inaintea reactiei eprubetele s-au purjat cu azot timp de 15 minute sub agitare la intuneric. Timpul zero al reactiei s-a considerat momentul in care s-a pornit iradierea. Ca sursa de iradiere s-a utilizat o lampa de Ne de 200 W (Tunsgam, Ungaria). Intr-un experiment tipic s-au introdus 50 mg de catalizator si 5 mL de solutie de glicerol. Timpul total de reactie a fost 2 ore, cu probe recoltate la fiecare 30 de minute (cate o eprubeta pentru fiecare timp de reactie).

Asa cum se poate observa din figura 4, in toate cazurile cantitatea de hidrogen produsa depinde de cantitatea de aur din fotocatalizator.



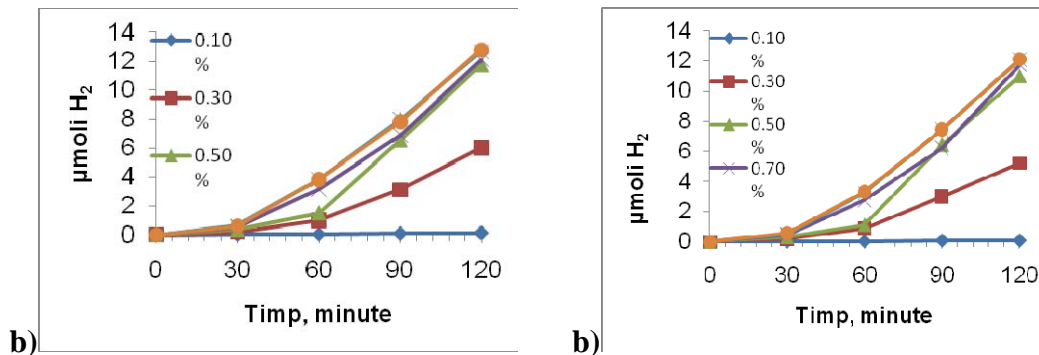


Figura 4. Evolutia hidrogenului utilizand solutia de A. 5% si B. 10% glicerol si catalizatorii cu Au depus pe a) TiO₂, b) TiO₂-SiO₂.

Daca catalizatorul care contine 0.1% Au prezinta o activitate foarte scazuta, ceea ce corespunde cu o absorbtivitate redusa in domeniul vizibil al radiatiei incidente, odata cu cresterea cantitatii de Au creste si contributia nanoparticulelor de Au ca „antene” pentru lumina si abilitatea acestora de a injecta electroni in banda de conductie a TiO₂. Dupa 2 ore de iradiere, cantitatea de hidrogen produsa este relativ apropiata in cazul catalizatorilor continand 0.7, 0.9 si 1.1% Au. Este de remarcata o activitate usor mai crescuta in cazul catalizatorilor care utilizeaza ca suport TiO₂-SiO₂, ceea ce evidentiaza inca o data un synergism intre proprietatile fotocatalitice ale TiO₂ dopat si proprietatile adsorbitive ale siliceii. In acelasi timp aceasta se traduce si printr-un cost mai scazut de operare. In cazul in care s-a utilizat o solutie continand 10% glicerol (figura 4B) se observa o activitate usor mai scazuta decat in cazul utilizarii solutiei 5%, ceea ce poate fi rezultatul unei aglomerari a moleculelor de glicerol si a intermediarilor pe suprafata catalizatorilor si a unei blocari a centrilor activi. In cazul ambelor tipuri de suport se pastreaza aceeaasi dependenta de cantitatea de aur depusa. S-au efectuat teste de reciclabilitate cu pana la 5 cicluri. Acestea au constatat in recuperarea prin filtrare a catalizatorului, spalarea acestuia cu apa distilata, uscarea acestuia la 80°C timp de 5 ore si reintroducerea acestuia in reactie cu o solutie proaspta de glicerol. In cele 5 cicluri nu s-a observat o scadere semnificativa a cantitatii de hidrogen generate. Datele analitice sustin o propunere de mecanism conform caruia etapa initiala este oxidarea alcoolului asemanator mecanismului propus in cazul catalizatorilor dopati cu metale sau nemetale.





C. Catalizatori de tipul MPcS@LDH

Fotocatalizatorii de tipul MPcS@LDH s-au testat in reactia de fotoproducere a hidrogenului din solutii de de glicerol 5 si respectiv 10%. Experimentele s-au efectuat in conditiile descrise anterior pentru catalizatorii cu Au. Asa cum se vede din figura 5A, in cazul solutiei de 5% glicerol, activitatea catalitica depinde de cantitatea de ftalocianina depusa pe hidrotalcit. Astfel, se observa o activitate mai scazuta in cazul a 0.5% MPc, in timp ce cantitatile de hidrogen eliberate dupa doua ore de iradiere sunt aproximativ aceleasi pentru catalizatorii cu 1 si respectiv 1,5% MPc. O discrepanta mai mare se observa in cazul catalizatorilor cu FePc, dupa doua ore de iradiere eliberandu-se aproximativ 3,72 μmoli de H_2 pentru catalizatorul cu 0,5%FePc si respectiv 5,75 si 6,33 μmoli de H_2 pentru catalizatorii cu 1 si respectiv 1,5% FePc. Ordinea activitatii dupa doua ore de iradiere a fost Cu (8,56 μmoli de H_2) > Ni (8,47 μmoli de H_2) > Fe (6,33 μmoli de H_2) pentru catalizatorii cu 1,5% sensibilizator metalo-organic. Atunci cand este crescuta cantitatea de glicerol (figura 5B) se observa o mica crestere a cantitatii de hidrogen generate dupa doua ore de iradiere. Ordinea activitatii pentru catalizatorii cu 1,5% sensibilizator se modifica astfel: Ni (8.98 μmoli de H_2) > Cu (8.76 μmoli de H_2) > Fe (6.98 μmoli de H_2). Se pastreaza de asemenea dependenta cantitatii de hidrogen generate de procentul de sensibilizator organic din fotocatalizator.

A

B

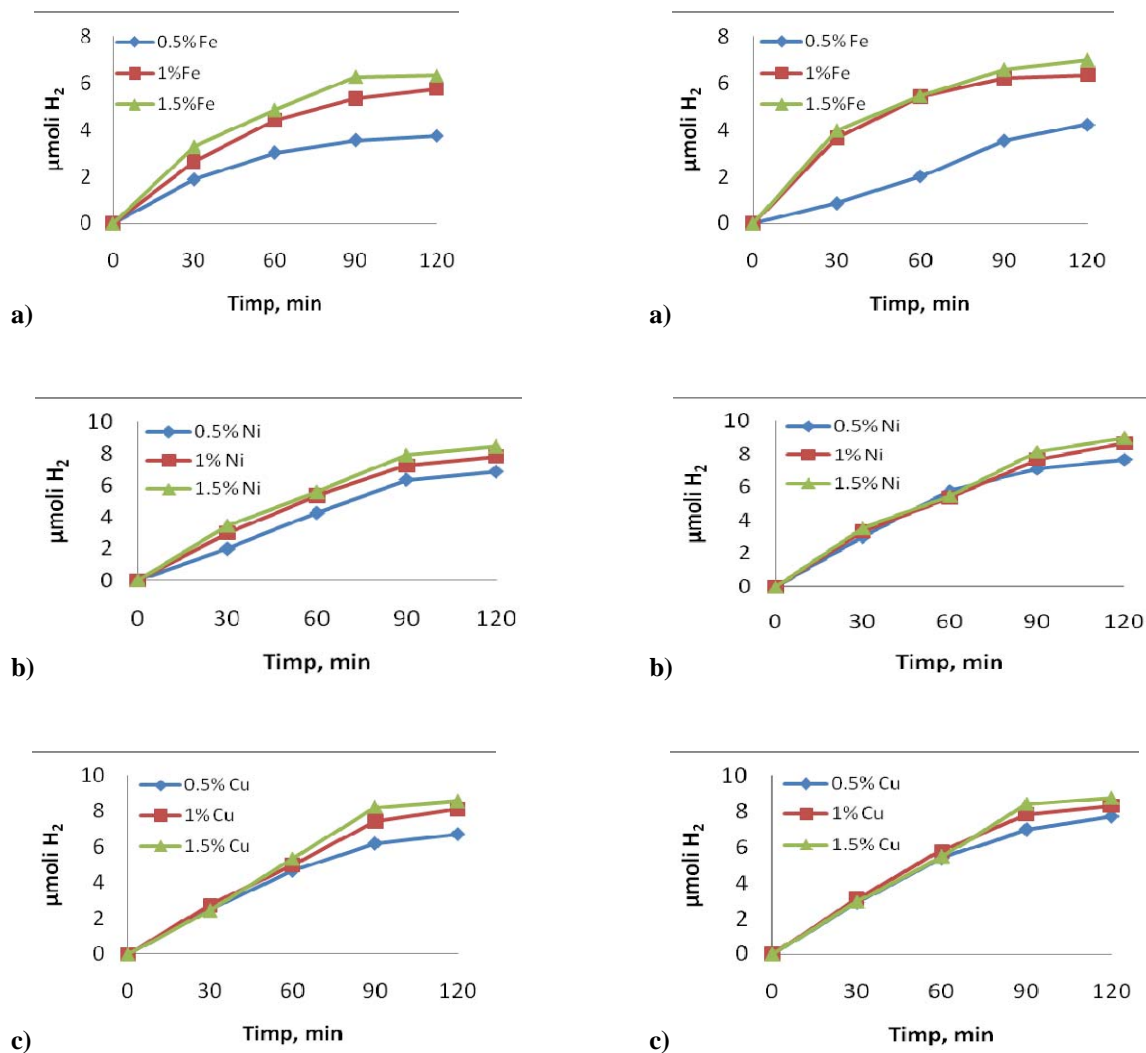
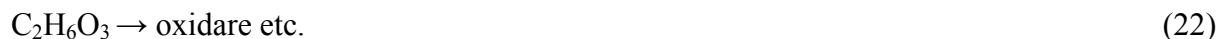


Figura 5. Activitatea catalitica in producerea hidrogenului dintr-o solutie A. 5% si B. 10% glicerol pentru a) FePcS@LDH; b) NiPcS@LDH; c) CuPcS@LDH.

Se observa ca, in comparatie cu fotocatalizatorii dioxid de titan modificat, cantitatile de hydrogen eliberate sunt mai mici. Acest comportament s-ar putea atribui fie unui mecanism diferit de reactie, fie unei oxidari avansate a substratului fiind cunoscut faptul ca hidrotalcitii sunt utilizati ca si catalizatori de oxidare. Datele analitice sustin urmatoarea propunere de mecanism. Etapa initiala consta in absorbtia cuantei de lumina de catre sensibilizatorul organic si trecerea acestuia in starea excitata de triplet.





Testele de reciclabilitate au aratat o scadere a activitatii catalitice incepand cu al treilea ciclu de reactie, fapt care poate fi atribuit leaching-ului fotosensibilizatorului din catalizator si auto-fotodegradarea acestuia.

Toate obiectivele acestei etape au fost atinse.

Bibliografie

1. Gomes Silva, C.; Juárez, R.; Marino, T.; Molinari, R.; García, H., *J Am Chem Soc* **2010**, *133*, 595.
2. Choi, W. Y.; Termin, A.; Hoffmann, M. R., *J Phys Chem* **1994**, *84*, 13669.
3. Wu, X. S.; Ma, Z.; Qin, Y. N.; Qi, X. Z.; Liang, Z. C., *Wuli Huaxue Xuebao [in Chinese]* **2004**, *20*, 138.
4. Mrowetz, M.; Balcerski, W.; Colussi, A. J.; Hoffmann, M. R., *J Phys Chem B* **2004**, *108*, 17269.
5. Torres, G. R.; Lindgren, T.; Lu, J.; Granqvist, C. G.; Lindquist, S. E., *J Phys Chem B* **2004**, *108*, 5995.
6. St. John, M. R.; Furgala, A. J.; Sammells, A. F., *J Phys Chem* **1983**, *87*, 801.