

Fotokatalizatory hybrydowe z matrycą TiO_2 aktywowaną ftalocyjaninami lantanowców

Rudolf SŁOTA*, Gabriela DYRDA, Maria GALBAS – Wydział Chemii, Uniwersytet Opolski, Opole; Giuseppe MELE – Dipartimento di Ingegneria dell’Innovazione, Università del Salento, Lecce, Italia

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, 68, 4, 385–390

Wstęp

Fotokatalizatory półprzewodnikowe stanowią atrakcyjną grupę materiałów o szerokich możliwościach aplikacyjnych w wielu dziedzinach współczesnego życia. Spośród nich na szczególną uwagę zasługuje TiO_2 [1]. Zainteresowanie odmianami ditlenku tytanu, a zwłaszcza rutylem i anatazem, jako potencjalnymi aktywatorami reakcji zachodzących z udziałem promieniowania z zakresu bliskiego ultrafioletu wiązało się z dynamicznym rozwojem fotowoltaiki w latach 70. XX w. Poszukiwania nowych substancji intensywnie absorbujących fotony z zakresu widma światła słonecznego zaowocowały m.in. odkryciem interesujących właściwości fotochemicznych TiO_2 . Stąd jako produkt komercyjny znalazł on zastosowanie zarówno w klasycznej katalizie chemicznej, jak i do wytwarzania nowoczesnych powłok o specjalnych właściwościach fotochemicznych [2]. Większą aktywność wykazuje anataz, dlatego przede wszystkim ta odmiana polimorficzna TiO_2 przyciąga uwagę badaczy na całym świecie.

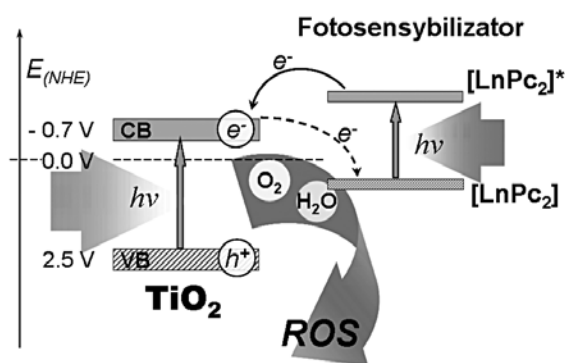
Anataz jest bezbarwnym ciałem stałym, a jego aktywność fotochemiczna związana jest z absorpcją promieniowania o długości fali $\lambda < 400$ nm, co prowadzi do utworzenia reaktywnej pary nośników ładunku typu elektron-dziura (e^- , h^+). Dzięki temu możliwa jest aktywacja cząsteczek O_2 czy H_2O , prowadząca do utworzenia reaktywnych form molekularnych, takich jak tlen singletowy ($^1\Delta_g$), rodniki i jonorodniki tlenkowe ($\text{O}_2^{\cdot-}$, HO^\cdot , HO_2^\cdot , HO_2^-) oraz H_2O_2 . Tego rodzaju cząstki, tzw. ROS (*Reactive Oxygen Species*), odgrywają kluczową rolę w mechanizmach procesów utleniania, zarówno przemysłowych jak i tych, które zachodzą w komórkach organizmów żywych. Dlatego zainteresowanie TiO_2 , a zwłaszcza anatazem, związane jest głównie z możliwością jego wykorzystania w procesach fotooksydacji.

Aktywność TiO_2 zależy od kilku czynników, m.in. rozmiaru ziaren, ich struktury, morfologii powierzchni oraz obecności domieszek. Typowy komercyjny anataz ma zwykle uziarnienie w zakresie 200–500 nm. Otrzymuje się również anataz nanokrystaliczny, o średnicy ziarna w przedziale 10–90 nm. Powszechnie uważa się, że odmiana *nano* jest bardziej aktywna i lepiej sprawdza się jako katalizator, niemniej jednak jej skuteczność w różnych układach fotokatalizacyjnych jest przedmiotem dyskusji w literaturze fachowej [3].

Okazało się, że efektywność katalityczna TiO_2 może ulec wyraźnej poprawie, jeśli zawiera on dodatek odpowiedniego barwnika, intensywnie absorbującego światło, zarówno w widzialnej części widma jak również w zakresie 300–450 nm. Wówczas w takim hybrydowym układzie działają jednocześnie dwa współpracujące ze sobą aktywne fotosystemy, jeden w matrycy TiO_2 , drugi w układzie chromoforowym barwnika (Rys. 1).

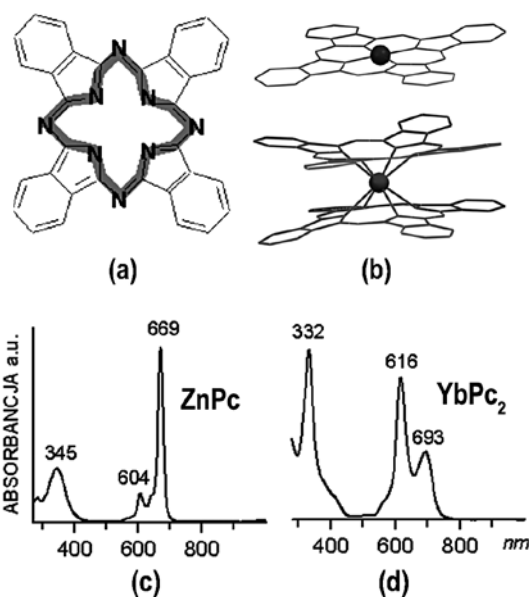
Jest to klasyczny przykład *mechanizmu kooperatywnego*, mającego istotny wpływ na zmniejszenie prawdopodobieństwa rekombinacji nośników ładunku ($e^- + h^+$). Dzięki temu czas życia par „elektron–dziura” w matrycy TiO_2 znacznie się wydłuża, co powoduje zwiększenie aktywności fotokatalizatora [4]. Warunkiem koniecznym działania układu hybrydowego TiO_2 –barwnik jest wzbudzenie

TiO_2 promieniowaniem UV ($\lambda < 400$ nm), gdyż energia fotonów z zakresu widzialnego jest zwykle niewystarczająca do zainicjowania procesu fotochemicznego [5].



Rys. 1. Zasada działania układu hybrydowego TiO_2 – barwnik ftalocyjaninowy (LnPc_2)

Ftalocyjaniny (Rys. 2) należą do substancji o intensywniej barwie, od błękitnej do zielonej, silnie absorbujących promieniowanie w zakresie bliskiego ultrafioletu, przy ok. 340 nm oraz 600–700 nm (Rys. 2c i d). Charakterystyczny wewnętrzny układ chromoforowy stanowi rdzeń makrocyklu (Rys. 2a). Rozkład gęstości elektronowej w rdzeniu determinuje podstawowe właściwości fizykochemiczne ftalocyjaniny oraz jej kompleksów z metalami. Poprzez wprowadzenie podstawników peryferyjnych do pierścieni benzenowych, można je dodatkowo modyfikować, dlatego związki te zalicza się do najbardziej atrakcyjnych materiałów molekularnych [6, 7]. Makropierścien ftalocyjaniny jest bardzo stabilny, a jego trwałość chemiczna i fotostabilność zależą przede wszystkim od rodzaju kompleksowanego metalu, struktury przestrzennej oraz warunków środowiska [8, 9].



Rys. 2. (a) Makropierścien ftalocyjaniny ($\text{Pc} = \text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$); (b) Struktura molekularna ZnPc (górną) i YbPc_2 (dolną); (c) i (d) Widma UV-Vis w DMF

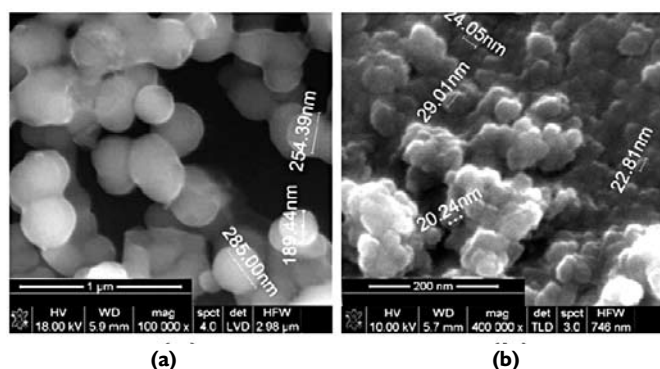
Autor do korespondencji:
Dr hab. inż. Rudolf SŁOTA, e-mail: rslota@uni.opole.pl

Badania nad wykorzystaniem ftalocyjanin w fotokatalizatorach hybrydowych z matrycą TiO_2 (anataz) wykazały, że ich dodatek wpływa korzystnie na aktywność katalityczną w procesie fotooksydacji, m.in. rozpuszczalnych w wodzie pochodnych fenolu [10]. Jednymi z bardziej skutecznych fotoaktywatorów okazały się sandwichowe kompleksy z lantanowcami, LnPc_2 (Ln = atom lantanowca) (Rys. 2b). Tym samym potwierdzono, że powierzchniowa impregnacja ziaren TiO_2 odpowiednio dobranym barwnikiem może w znacznym stopniu zwiększyć jego efektywność jako fotokatalizatora reakcji utleniania [3, 5].

Prezentowana praca stanowi podsumowanie badań własnych Autorów nad aktywnością fotochemiczną układu TiO_2 – LnPc_2 w procesie fotooksydacji 4-nitrofenolu (4-NF) w wodzie [3 ÷ 5], uzupełnionych o najnowsze wyniki eksperymentalne (Rys. 3 i 4). Reakcja utleniania 4-nitrofenolu jest często wykorzystywana w badaniach aktywności różnych fotokatalizatorów i traktuje się ją jako proces modelowy. Wybór tej substancji wynika m.in. stąd, że 4-NF jest pospolitym zanieczyszczeniem naturalnego środowiska wodnego, co podkreśla ekologiczne znaczenie takich badań.

Część eksperymentalna

W badaniach stosowano komercyjny TiO_2 – anataz (Tioxide Huntsman, $8 \text{ m}^2/\text{g}$ BET) oraz nanokrystaliczny anataz (ziarno 15–40 nm), zsyntezowany z tetraizopropanolanu tytanu(IV) w Zakładzie Chemii Ogólnej WCh UO (wg zmodyfikowanej metody na podstawie [11]). Mikrostrukturę badanych odmian anatazu przedstawiono na Rysunku 3.

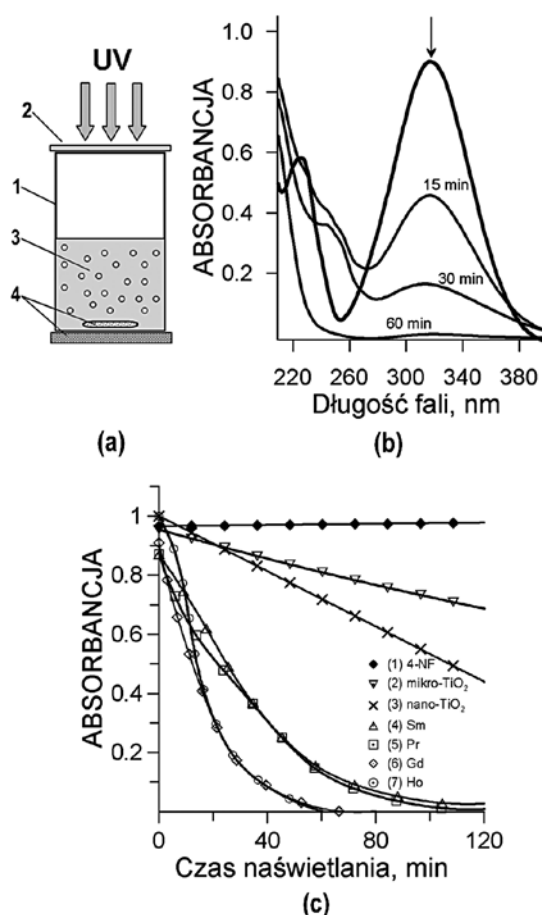


Rys. 3. Mikrofotografie SEM badanych proszków (a) mikro- i (b) nano-anatazu

Sandwichowe kompleksy ftalocyjaniny z poszczególnymi lantanowcami (Ce – Lu, poza Pm) otrzymano wg własnej metody [5]. Kompozyty TiO_2 – LnPc_2 przygotowano wg standardowej procedury [3]. Badanie aktywności fotokatalitycznej wykonywano w fotoreaktorach różnego typu [3 ÷ 5]. Najprostszy układ stosowany do testowania omawianych fotokatalizatorów przedstawiono na Rysunku 4a. Szklany reaktor (obj. $0,5 \text{ dm}^3$) zawierał zawiesinę $0,08 \text{ g}$ katalizatora w $0,2 \text{ dm}^3$ wodnego roztworu 4-NF (10^{-4} M) o pH 3, którą naświetlano lampą ksenonową (Sanolux HRC 300 W, emisja UV 300–370 nm) przez zadany okres. Zawartość reaktora mieszano w sposób ciągły, aby katalizator podczas naświetlania był w postaci zawiesiny. W standardowym teście stosowano mieszadło magnetyczne, ale można też użyć strumienia powietrza lub azotu, przepuszczając go przez spiek ceramiczny umieszczony w dolnej części reaktora. Okresowo pobierano z układu próbki zawiesiny i, na podstawie czasowych pomiarów absorbancji pasma przy długości fali 317 nm (Rys. 4b), określano stopień degradacji oraz szybkość reakcji fotooksydacji 4-NF w wodzie (metodyka została opisana w pracy [3]). Jednocześnie w próbkach oznaczano zawartość całkowitego węgla organicznego, TOC (Total Organic Carbon, [3]). Uzyskane wyniki pozwoliły na ocenę efektywności badanych fotokatalizatorów.

Omówienie wyników

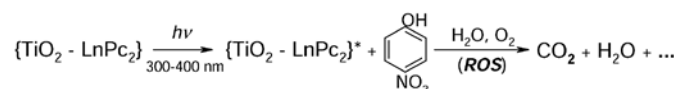
Typowy przebieg procesu fotodegradacji 4-NF ilustrują zmiany w widmie UV-Vis (Rys. 4b) natomiast jego kinetykę dla wybranych (reprezentatywnych) układów przedstawiono na Rysunku 4c. Stwierdzono, że układy hybrydowe TiO_2 (anataz) – LnPc_2 katalizują proces fotooksydacji 4-NF znacznie efektywniej niż sam anataz. Bez udziału fotokatalizatora degradacja 4-NF zachodzi bardzo wolno, niezależnie od stosowanego typu fotoreaktora. Na Rysunku 4c przedstawiono wybór najlepszych wyników uzyskanych dla poszczególnych rodzajów katalizatorów. Okazało się, że układy hybrydowe, zawierające komercyjny mikro-anataz, były znacznie bardziej aktywne niż te, które otrzymano z jego nanokrystalicznej odmiany. Impregnacja nano-anatazu, niezależnie od użytego fotosensybilizatora, miała niewielki wpływ na zmianę szybkości fotodegradacji 4-NF, w porównaniu do czystego nano- TiO_2 . Wynika stąd, że nanokrystaliczna struktura anatazu nie wpływa korzystnie na efektywność fotokatalizatora TiO_2 – LnPc_2 , nawet jeśli sama matryca „nano” jest bardziej aktywna niż jej odmiana „mikro” (Rys. 4c). Przedstawione wyniki są potwierdzeniem naszych wcześniejszych badań [3].



Rys. 4. (a) Model fotoreaktora (1 – zbiornik reaktora; 2 – przykrywka ze szkła kwarcowego; 3 – zawiesina fotokatalizatora; 4 – mieszadło magnetyczne); (b) Fotooksydacja 4-NF w wodzie w obecności TiO_2 – HoPc_2 ; (c) Kinetyka fotooksydacji 4-NF: bez katalizatora (1), wpływ mikrostruktury TiO_2 (2,3) oraz LnPc_2 (4–7) na mikro- TiO_2

W warunkach testu standardowego wszystkie badane układy hybrydowe zawierające mikro-anataz powodowały całkowitą degradację 4-NF w czasie 3–4 razy krótszym niż sam anataz (Rys. 4c). Nie stwierdzono jednoznacznej zależności aktywności fotokatalitycznej od rodzaju LnPc_2 . W większości z przeprowadzonych prób najlepszy efekt uzyskano dla kompozytów z HoPc_2 . Porównywalny wzrost aktywności matrycy TiO_2 powodowała impregnacja anatazu kompleksami Pr, Nd, Sm i Gd. Badania TOC wykazały brak obecności węgla organicznego w fazie ciekłej po zakończeniu procesu. Oznacza to, że w obecności

badanych fotokatalizatorów hybrydowych dochodzi do całkowitej mineralizacji 4-nitrofenolu, tzn. jego utlenienia do CO_2 i H_2O . Hipotetyczny mechanizm procesu przedstawia następujący schemat:



Podsumowanie i wnioski

Sandwiczowe kompleksy ftalocyjaniny z lantanowcami znacznie zwiększają aktywność fotokatalityczną anatazu o uziarnieniu 200–500 nm („mikro”) w procesie fotooksydacji 4-nitrofenolu w wodzie. Stwarza to możliwość wykorzystania układu hybrydowego TiO_2 - LnPc_2 do usuwania pochodnych fenolu z naturalnego środowiska wodnego. Podstawowe badania w zakresie fotokatalizatorów hybrydowych prowadzone aktualnie na WCh UO zmierzają do określenia ich przydatności również w innych reakcjach utleniania o znaczeniu przemysłowym i proekologicznym.

Maria GALBAS jest stypendystką projektu „Stypendia doktoranckie – inwestycją w kadre naukową województwa opolskiego”, współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

Literatura

1. Diebold U.: *The surface science of titanium dioxide*. Surf. Sci. Rep. 2003, **48**, 53–229.
2. Fujishima A., Zhang X.: *Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches*. C. R. Chimie 2006, **9**, 750–760.
3. Słota R., Dyrda G., Szczegot K., Mele G., Pio I.: *Photocatalytic activity of nano and micro-crystalline TiO_2 hybrid systems involving phthalocyanine or porphyrin sensitizers*. Photoch. Photobio. Sci. 2011, **10**, 361–366.
4. Mele G., Ciccarella G., Vasapollo G., García-López E., Palmisano L., Schiavello M.: *Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous suspension by using polycrystalline TiO_2 samples impregnated with Cu(II)-phthalocyanine*. Appl. Catal. B 2002, **38**, 309–319.
5. Mele G., García-López E., Palmisano L., Dyrda G., Słota R.: *Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous suspension by using polycrystalline TiO_2 impregnated with lanthanide double-decker phthalocyanine complexes*. J. Phys. Chem. C 2007, **111**, 6581–6588.
6. Leznoff C.C., Lever A.B.P. (Edytorzy): *Phthalocyanines Properties and Applications*. VCH Publishers 1989–1993, Vol. 1–3, Wiley-VCH 1996, Vol. 4.
7. Simon J., André J.J.: *Molecular Semiconductors*, Springer-Verlag 1985, 92–182.

8. Słota R., Dyrda G.: *UV photostability of metal phthalocyanines in organic solvents*. Inorg. Chem. 2003, **42**, 5743–5750.
9. Słota R., Dyrda G., Hnatejko Z., Karolczak J., Stryła Z.: *Effect of air absorbed oxygen and moisture on the chemical stability of photoexcited phthalocyanines in dimethylformamide*. J. Porphyr. Phthalocya. 2006, **10**, 43–54.
10. Sun Q., Xu Y.: *Sensitization of TiO_2 with aluminum phthalocyanine: factors influencing the efficiency for chlorophenol degradation in water under visible light*. J. Phys. Chem. C 2009, **113**, 12387–12394.
11. Mishra P.R., Srivastava O.N.: *On the synthesis, characterization and photocatalytic applications of nanostructured TiO_2* . Bull. Mater. Sci. 2008, **31**, 545–550.

* Dr hab. inż. Rudolf SŁOTA jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej, doktorat uzyskał na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej a tytuł doktora habilitowanego w dziedzinie nauk chemicznych na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Obecnie kieruje Zakładem Chemii Ogólnej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Opolskiego. Zainteresowania naukowe: fizykochemia ftalocyjanin i porfiryn, fotochemia, fotokataliza, spektroskopia elektronowa.
e-mail: rslota@uni.opole.pl, tel. 77 452 7131.

Dr Gabriela DYRDA jest absolwentką Wydziału Mat-Fiz-Chem Uniwersytetu Opolskiego, na którym uzyskała tytuł doktora w dziedzinie nauk chemicznych. Jest adiunktem w Zakładzie Chemii Ogólnej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Opolskiego. Zainteresowania naukowe: aktywność fotochemiczna i biochemiczna ftalocyjanin i porfiryn, fotokataliza.

Mgr Maria GALBAS jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Opolskiego. Obecnie jest doktorantką na Wydziale Chemii UO. Zainteresowania naukowe: aktywatory ftalocyjaninowe, kataliza.

Prof. Giuseppe MELE jest absolwentem chemii Uniwersytetu w Bari, Włochy, na którym uzyskał tytuł doktora nauk chemicznych. Pracuje jako profesor nadzwyczajny w Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione na Università del Salento w Lecce, we Włoszech. Zainteresowania naukowe: kataliza i fotokataliza, synteza związków organicznych i metaloorganicznych, porfiryny i ftalocyjaniny w materiałach hybrydowych.

Aktualności z firm

News from the Companies

Dokończenie ze strony 337

KONKURSY, STYPENDIA, STAŻE

Best of Biotech

Od 2 czerwca 2014 r. do 27 listopada 2014 r. będzie trwał nabór zgłoszeń w ramach konkursu Best of Biotech. Celem konkursu jest promowanie wśród społeczności *life science* – idei zakładania własnych firm oraz rozwoju młodych *start up*. Autorzy najlepszych pomysłów otrzymają nagrody finansowe. Konkurs Best of Biotech składa się z dwóch etapów, a każdym przyznawane są nagrody finansowe dla autorów najlepszych pomysłów. (kk)

(<https://www.bestofbiotech.at/>, 10.03.2014)

ERC – trwa nabór wniosków

W najbliższych miesiącach zakończony zostanie nabór wniosków w trzech konkursach, których organizatorem jest European Research Council. Do 25 marca 2014 r. trwa nabór wniosków w konkursie ERC Starting Grants. Nabór wniosków w konkursie ERC Proof of Concept Grant zostanie zamknięty 1 kwietnia

2014 r. A w konkursie ERC Consolidator Grants 20 maja 2014 r. We wszystkich konkursach mogą brać udział naukowcy z Polski. (kk)
(www.grantynabadiana.pl, 7.03.2014)

L'Oréal Polska dla Kobiet i Nauki 2014

Od 2 kwietnia 2014 r. do 1 maja 2014 r. będzie trwał nabór wniosków w ramach konkursu L'Oréal Polska dla Kobiet i Nauki 2014. W ramach konkursu przyznane zostaną trzy stypendia dla badaczek kończących prace nad swoją rozprawą doktorską oraz dwa stypendia dla badaczek kończących prace nad swoją pracą habilitacyjną.

Zgodnie z regulaminem konkursu, z wnioskami o stypendium mogą występować tylko badaczki, które prowadzą badania w obszarze nauk o życiu. Kandydatki do otrzymania stypendium dla doktorantek, nie mogą mieć więcej niż 35 lat. Kandydatki do otrzymania stypendium dla osób, kończących pracę habilitacyjną, nie mogą mieć więcej niż 45 lat. W przesłanym zgłoszeniu konieczne jest wykazanie aplikacyjnego charakteru prowadzonych badań. Laureatki konkursu dla doktorantek otrzymają stypendium w wysokości 27 000 PLN. Laureatki konkursu dla habilitantek otrzymają stypendium w wysokości 32 000 PLN. (kk)

(<http://lorealdlakobietnauki.pl>, 19.02.2014)