

## DESARROLLO DE UNA CELDA FOTOCATALÍTICA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Richezzi, Micaela<sup>A,B</sup>

<sup>A</sup>Instituto de Química de Rosario IQUIR-CONICET  
<sup>B</sup>Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas UNR

**Área:** Ciencias Exactas

**Sub-Área:** Química

**Grupo:** Y (becaria BIT de Fundación Banco Santa Fe)

**Palabras clave:** energía, catálisis, adsorción

### INTRODUCCIÓN

#### Fundamentos de la fotosíntesis artificial

Uno de los principales desafíos del siglo XXI es la conversión económica de energía solar en combustibles químicos, lo que podría lograrse mimetizando el proceso fotosintético que tiene lugar en las plantas. La ecuación 1 corresponde a la reacción de producción de oxígeno por medio de la oxidación del agua, en la fotosíntesis oxigénica natural.



La energía solar se aprovecha a través de una cascada de transferencias electrónicas fotoinducidas utilizando agua como reductor de la quinona que se encuentra en el extremo aceptor, proceso que ocurre en el fotosistema II (PS II) de los tilacoides.

En este proceso, el dador último de electrones es el agua, que es oxidada por el OEC, ubicado en el extremo oxidante. La reacción de oxidación de agua es tanto termodinámica como cinéticamente demandante, resultando en cinéticas lentas sin el uso de un catalizador. Un catalizador efectivo es el que estabiliza los intermediarios que se requieren para lograr la completa oxidación del agua, disminuyendo la barrera cinética y, en consecuencia, una producción de oxígeno más rápida.

Mientras que las plantas utilizan los protones y electrones para la producción de NADPH, que aportará su poder reductor para la fase de asimilación de carbono, en la fotosíntesis artificial se busca generar un combustible: el objetivo es almacenar la energía solar en la forma de H<sub>2</sub>, que se caracteriza por dar una combustión limpia en las celdas de combustible. Un sistema artificial para producir H<sub>2</sub> por fotodescomposición de agua, puede concebirse ensamblando un fotosensibilizador que absorba luz, un catalizador para la oxidación del agua (un mimético del PSII) y un catalizador que emplee los equivalentes de reducción para convertir los protones en H<sub>2</sub>, conectados a través de la superficie de materiales semiconductores.

Diversos complejos de Mn con distinta nuclearidad y estados de oxidación han mostrado capacidad para oxidar agua en fase homogénea en presencia de oxidantes químicos que transfieren O y por foto-oxidación (Joya et al, 2013; Kärkäs et al, 2013). Sin embargo, aún no se han podido preparar catalizadores a base de Mn para la fotodescomposición del agua que presenten un desempeño similar al del OEC.

Diversos autores (Fukuzumi et al, 2014; Yamazaki et al, 2012; Gao et al, 2012; Wiechen et al, 2012) han encontrado que la actividad catalítica puede mejorar si se ancla el catalizador a una superficie sólida, tal como el  $\text{TiO}_2$ , ya que disminuyen las reacciones de disociación, descomposición o desproporción.

## OBJETIVOS

- Obtener dos complejos de diMn con alta proporción de átomos de oxígeno en la esfera de coordinación primaria del metal, con los ligandos dinucleantes pentadentados  $\text{H}_3\text{L}^1$  y  $\text{H}_3\text{L}^2$  que se observan en la Figura 1.
- Inmovilizar los complejos obtenidos sobre  $\text{TiO}_2$ .
- Evaluar la capacidad de los complejos inmovilizados para catalizar la descomposición fotoinducida de agua.

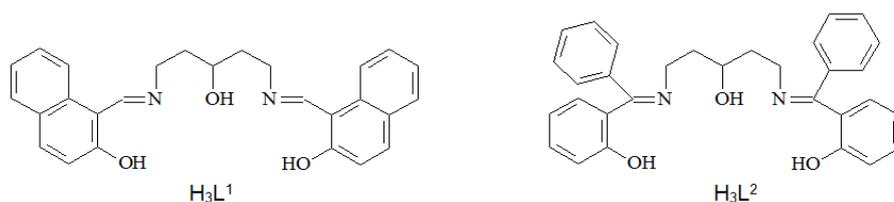


Figura 1 Estructuras de los ligandos

## METODOLOGÍA

### Síntesis de complejos de Mn (III)

La síntesis de los complejos se realizó por adición de una solución de acetato de Mn(II) en metanol, a los ligandos previamente disueltos. Se calentó y agitó hasta desaparición total del ligando en suspensión. Luego, se agregó bromuro de sodio y, una vez finalizada la reacción, se aisló el sólido obtenido por filtración.

### Adsorción de los complejos sobre $\text{TiO}_2$

El protocolo utilizado para la adsorción consistió en mezclar  $\text{TiO}_2$  con diferentes soluciones de los complejos (concentraciones en el rango  $2 \times 10^{-4}$  –  $2 \times 10^{-5}$  M) en sus respectivos solventes de trabajo. La mezcla se agitó por 4 hs y luego se la dejó decantar 1 hora. La filtración se realizó utilizando papeles de filtro Whatman Grade 41 y presión reducida. Para lograr una mejor separación, se realizó una centrifugación del sobrenadante y luego una nueva filtración.

### Técnicas de caracterización y análisis

Los espectros electrónicos se registraron con un espectrofotómetro JASCO V550, a temperatura ambiente en el rango de 200 a 900 nm.

Los espectros en la región del IR se registraron con un equipo de infrarrojo FT-IR Perkin Elmer Spectrum One. Las muestras se analizaron en fase sólida, preparándose las pastillas con bromuro de potasio y muestra seca. Se obtuvieron los espectros de los ligandos de partida y de los complejos, en la región comprendida entre los 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  fueron registrados con un equipo de RMN Bruker AC 300 a temperatura de la sonda ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ). Los espectros paramagnéticos se registraron usando la secuencia super WEFT, con tiempo de adquisición de 67,1 ms para C1 y 57,6 para C2. Se utilizaron como solventes dimetilsulfóxido deuterado,  $\text{D}_6\text{-DMSO}$  (para C1), y cloroformo deuterado,  $\text{DCCl}_3$  (para C2). Las soluciones se prepararon con una concentración de 15 mM.

El análisis cuantitativo de Mn en los sobrenadantes de las experiencias de adsorción de los complejos sobre  $\text{TiO}_2$  se realizó por absorción atómica, usando un espectrofotómetro de absorción atómica METROLAB 250 AA. Para ello se llevaron a sequedad alícuotas de los sobrenadantes y luego se disgregó el sólido obtenido con 1 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado calentando a  $100^\circ\text{C}$ . Las muestras se diluyeron con agua destilada hasta una concentración de aproximadamente 1 – 3 ppm, agregando 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  antes de llevar a volumen final.

Los espectros de masa con ionización por electrospray (ESI-MS) fueron realizados en un equipo Thermo Scientific LCQ Fleet. Las soluciones empleadas para el electrospray se prepararon a partir de soluciones de complejo diluidas con metanol a una concentración final de  $10^{-5}$  M.

La determinación del contenido de manganeso de los complejos se realizó por disociación del metal y oxidación a permanganato. La solución de permanganato se midió en el espectrofotómetro UV-vis y, habiendo realizado previamente una curva de calibración de permanganato ( $\lambda = 525$  nm), se determinó el porcentaje de Mn en los complejos.

### **Evaluación de la actividad de $\text{C2@TiO}_2$ para descomponer agua**

La actividad para descomponer agua se evaluó utilizando un oxímetro, con un electrodo de tipo Clark, en una celda a  $25^\circ\text{C}$ . Se efectuó una calibración con el solvente de trabajo saturado con aire, donde 100% de  $\text{O}_2$  corresponde a la solubilidad de oxígeno en dicho solvente.

Se testeó la actividad del material para descomponer agua por acción de la luz, poniendo en contacto  $\text{C2@TiO}_2$  con  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  y  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ , en relación 1:10:100, en buffer fosfato de pH 7,8. El sistema se desoxigenó y se mantuvo en la oscuridad, sin que se observe desprendimiento de oxígeno.

La celda se iluminó con una lámpara de 200 W ubicada a una distancia de 20 cm, y se dejó pasar la luz a través de una ventana de una cobertura opaca, filtrando las longitudes de onda menores a 420 nm con un filtro azul.

Los datos de porcentaje de oxígeno vs. tiempo obtenidos se registraron utilizando el programa ADQUIS.

## **RESULTADOS/CONCLUSIONES**

A partir de los ligandos  $\text{H}_3\text{L}^1$  y  $\text{H}_3\text{L}^2$  se sintetizaron los complejos  $[\text{Mn}_2\text{L}^1(\mu\text{-MeO})(\mu\text{-AcO})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}$  (C1) y  $[\text{Mn}_2\text{L}^2(\mu\text{-MeO})(\mu\text{-AcO})(\text{MeOH})_2]\text{Br}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (C2), cuyas estructuras se confirmaron por caracterización espectroscópica (IR, espectrometría de masas, RMN y UV-visible).

Los complejos sintetizados se adsorbieron sobre  $\text{TiO}_2$ , observándose en ambos casos que los sitios ácidos o básicos del material inducen modificaciones en la estructura o estado de oxidación del metal. Se realizaron isotermas de adsorción que permitieron caracterizar el proceso como una adsorción en monocapa y se ajustaron con la ecuación de Freundlich.

A partir de estudios de estabilidad de los complejos en función del pH en fase homogénea y del análisis espectroscópico de las soluciones de los complejos luego del tratamiento con  $\text{TiO}_2$  pudo determinarse que los sitios ácidos del soporte catalizan

la desestabilización parcial de C1, mientras que C2 interactúa preferentemente con los sitios básicos convirtiéndose en una especie en la que el metal posee mayor estado de oxidación que el complejo de partida.

Teniendo en cuenta la mayor estabilidad y capacidad para generar especies Mn-O-Mn en alto estado de oxidación necesarias para lograr descomponer H<sub>2</sub>O, se eligió C2@TiO<sub>2</sub> para evaluar la actividad del material para descomponer agua por acción de la luz. Pudo observarse que al irradiar con luz visible una mezcla de C2@TiO<sub>2</sub> + Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> + [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>, en buffer fosfato de pH 7.8, el sistema se comporta fotocatalíticamente desprendiendo oxígeno mientras recibe la radiación. Cuando deja de recibir luz, el sistema permanece estable sin generar oxígeno. La velocidad de producción de O<sub>2</sub> luego de cada iluminación fue de 0.02 μmol/min. En ausencia de cualquiera de los tres componentes de la mezcla, no se observó producción fotocatalítica de oxígeno.

Estos resultados demuestran que la oxidación fotoinducida de C2 adsorbido sobre TiO<sub>2</sub> es factible y que C2@TiO<sub>2</sub> acumula los equivalentes de oxidación necesarios para la descomposición de agua en una celda fotocatalítica.

### BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

**Fukuzumi S., Hong D.**, 2014. Homogeneous versus heterogeneous catalysts in water oxidation. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, 645-659.

**Gao Y., Crabtree R. H., Brudvig G. W.**, 2012. Water oxidation catalyzed by the tetranuclear Mn complex [Mn<sup>IV</sup><sub>4</sub>O<sub>5</sub>(terpy)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>. *Inorganic chemistry*, 51, 4043-4050.

**Joya K. S., Joya Y. F., Ocakoglu K., van de Krol R.**, 2013. Water-splitting catalysis and solar fuel devices: Artificial leaves on the move. *Angewandte Chemie International Edition*, 52, 10426-10437.

**Kärkäs M. D., Johnston E. V., Verho O., Åkermark B. r.**, 2013. Artificial photosynthesis: from nanosecond electron transfer to catalytic water oxidation. *Accounts of chemical research*, 47, 100-111.

**Wiechen M., Berends H.-M., Kurz P.**, 2012. Water oxidation catalysed by manganese compounds: from complexes to 'biomimetic rocks'. *Dalton Transactions*, 41, 21-31.

**Yamazaki H., Igarashi S., Nagata T., Yagi M.**, 2012. Substituent Effects on Core Structures and Heterogeneous Catalytic Activities of Mn<sup>III</sup>(μ-O)2Mn<sup>IV</sup> Dimers with 2, 2': 6', 2''-Terpyridine Derivative Ligands for Water Oxidation. *Inorganic chemistry*, 51, 1530-1539.