

В.Холмогоров, В.Коротков, А.Бармасов  
Институт физики, Ленинградский государственный университет,  
198904 Ленинград (СССР)

## Резюме

Предложена и исследована модельная фотохимическая гетерогенная система для фотодиссоциации воды при освещении солнечным светом. Образование молекулярного водорода наблюдается при одновременном облучении светом с длинами волн 300 - 400 нм и 600 - 700 нм. В системах с СеФц, FeФц, AgФц, SnФц и MgФц скорость выделения молекулярного водорода в 1,2 - 1,5 раза выше, чем в системах с NiФц, VФц и H Фц. Квантовый выход реакций, измеренный по выделившемуся водороду без какого-либо специального катализатора, равен 0,5%. Использование катализаторов повышает эффективность выделения водорода на порядок. Также были исследованы комплексы с переносом заряда Фц и различных хинонов.

## 1. Введение

Одним из путей преобразования солнечной энергии является моделирование отдельных элементарных стадий природного фотосинтеза. Сейчас считается, что трехкомпонентные системы фотодиссоциации воды, состоящие из сенсibilизатора, переносчика электрона и донора электрона, имеют определенные преимущества.

Наиболее перспективными фотосенсibilизаторами разложения воды сейчас являются порфирины, фталоцианины и их комплексы с металлами, являющиеся синтетическими заменителями природного сенсibilизатора - хлорофилла [1].

подавляющее большинство осуществленных систем фотокаталитической диссоциации воды имеют определенные недостатки - низкий квантовый выход, наличие расходуемых реагентов и необходимость применения специального катализатора выделения водорода (обычно - дорогостоящая платина) [2].

Важные черты, выделяющие фталоцианины (синтетические тетрапиррольные пигменты ряда порфина) среди других красителей - высокая фото- и термостойкость, наличие характерных спектров поглощения и флуоресценции в красной области спектра, способность к обратимым окислительно-восстановительным реакциям (фталоцианины могут быть как акцептором, так и донором электрона, это зависит от свойств окружающих молекул).

Мы предложили и исследовали фотосинтетическую модельную гетерогенную систему, состоящую из фталоцианина (Фц), п-бензохинона (Q) и воды, адсорбированных на кремнеземе (SiO<sub>2</sub>).

## 2. Детали эксперимента

Важно проводить все эксперименты по фотохимическим и спектральным исследованиям как можно чище без каких-либо нежелательных контактов адсорбированных молекул с посторонними молекулами. Все это требовало эффективной очистки и адсорбатов, и адсорбентов, принятия ряда мер, предотвращающих загрязнение образцов в процессе исследования.

В качестве адсорбентов мы использовали различные типы кремнезема: силикагель (удельная поверхность около 660 м<sup>2</sup>/г), силохром (поверхность около 210 м<sup>2</sup>/г), платинированный силохром (5-15% Pt), алюмогель (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Применялись два метода адсорбции Фц - из газовой фазы и из раствора, оба метода признаны равнозначными.

Фотосенсибилизированное разложение воды проводилось в бесмасляном вакуумном реакторе из нержавеющей стали. Вакуум (10<sup>-3</sup> - 10<sup>-4</sup> Па) достигался с помощью двух вакуумных насосов магнитоэлектрического типа.

Для освещения образцов использовались (в зависимости от требуемого спектрального интервала) ультрафиолетовые ртутные лампы высокого давления, ксеноновые лампы и галогенные лампы накаливания. Требуемые участки спектра выделялись стандартными стеклянными фильтрами.

Масс-спектрометрические измерения проводились с помощью масс-спектрометра ион-резонансного типа (ИПДО-2А) [3].

Спектры поглощения и пропускания растворов и мало-прозрачных образцов в УФ- и видимой областях спектра регистрировались с помощью спектрофотометра Specord UV VIS, а спектры диффузного отражения непрозрачных образцов - с помощью спектрофотометра Beckman UV-5270. Спектральновычислительный комплекс КСВУ-23М также применялся в экспериментах. Спектры люминесценции и возбуждения регистрировались с помощью спектрофлуориметров Hitachi-850 и MPF-4.

Спектры ЭПР регистрировались на серийном ЭПР-спектрометре РЭ-1306, модернизированном для фотооблучения образцов непосредственно в полости резонатора, и на ЭПР-спектрометре типа Bruker.

Абсолютный квантовый выход измерялся по методу, позволяющему исключить неконтролируемые потери света на отражение. С этой целью использовалась кювета, представляющая собой аналог абсолютно черного тела (исследуемая гетерогенная система играла роль ее стенок).

## 3. Результаты и обсуждение

Образование молекулярного водорода наблюдается при одновременном облучении системы  $MgPc + Q + H_2O$ , адсорбированной на  $SiO_2$ , светом с длинами волн 300 - 400 нм и 600 - 700 нм (реакция идет и при свете только области 300 - 400 нм, но выход  $H_2$  на 2 порядка меньше, чем при свете из двух областей одновременно) [4,5].

В специальных экспериментах с изменением интенсивности облучающего света и температуры было установлено, что это не двухфотонный процесс через триплетное состояние.

Было предположено, что в данном случае образование молекулы водорода осуществляется за счет фотодиссоциации вторичных продуктов реакции. Было обнаружено, что образование молекулярного водорода наблюдается также при облучении систем с некоторыми другими фталоцианинами (например  $H_2Pc$ ,  $SePc$ ,  $V_2Pc$ ,  $NiPc$ ,  $FePc$ ,  $AgPc$  и др.).

Измерение спектров поглощения показало, что спектр образца отличается от суперпозиции спектров отдельных компонентов. Появление зелено-коричневой окраски образца после длительного (десятки часов) фотооблучения характерно для хингидрона, который может быть переведен термически в исходный компонент системы (п-бензохинон) и гидрохинон  $QH_2$ . Сравнительный анализ спектров поглощения и диффузного отражения до и после облучения выявил увеличение поглощения в области 300 - 600 нм после облучения (длина волны облучающего света больше 300 нм) и дальнейшее уменьшение длинноволнового поглощения  $Pc$ .

В сравнительных экспериментах подтвердилось предположение, что фталоцианины с металлами переменной валентности могут образовывать катион-радикалы в результате переноса электрона также от центрального атома металла, что повышает эффективность процесса. Установлено, что скорость образования молекулярного водорода в системах с фталоцианинами  $Se(III)$ ,  $Fe(II)$ ,  $Ag$ ,  $Sn$  и  $Mg$  выше, чем в системах с  $Ni$ ,  $V$  и  $H_2Pc$  (Таблица 1).

Образование катион-радикала  $Pc^+$  и анион-радикала  $Q^-$  в системе было определено по появлению сигналов ЭПР: узкий синглет ( $H = 2 \cdot 10^{-4}$  Тл,  $g = 2,003$ ) катион-радикала  $Pc^+$  и синглет ( $H = 7 \cdot 10^{-4}$  Тл,  $g = 2,004$ ) анион-радикала  $Q^-$ .

С целью выяснения состояния  $Pc$  на поверхности  $SiO_2$  был проведен сравнительный анализ спектров компонентов в растворах и на поверхности. После адсорбции  $Pc$  на химически нейтральной поверхности  $SiO_2$  в спектре поглощения наблюдается уширение полос и сдвиги максимумов, происходящие из-за образования водородных связей с гидроксильными группами поверхности.

Значительную информацию о состоянии молекул на поверхности можно получить из спектров люминесценции благодаря ее большой чувствительности к ближайшему окружению молекулы и большей информативности по сравнению со спектром диффузного отражения. Различное поведение длинноволновой полосы люминесценции Фц при различных длинах волн возбуждения (245, 380, 550 и 640 нм) в системе МФц + Q + H<sub>2</sub>O + SiO<sub>2</sub> указывает на образование комплексов МФц ... Q с поглощением в оранжевой области спектра. Хинон в собственной области поглощения оказывает экранирующее действие на Фц, так как люминесценция Фц пропадает при возбуждении в области его коротковолнового поглощения. Таким образом, Q вероятно адсорбируется на молекулу Фц, а не на поверхность SiO<sub>2</sub>.

В независимых экспериментах мы проверили фоторазложение гидрохинона QH<sub>2</sub>, адсорбированного на поверхности кремнезема, светом с длиной волны 300 - 400 нм с выделением H<sub>2</sub> (идентификация по масс-спектру) и образованием п-бензохинона (идентификация по спектрам поглощения. Промежуточное образование семихинона QH подтверждалось появлением сигнала ЭПР при облучении (синглет с  $\dot{H}$  6 10 Тл и g-фактором свободного электрона). Семихинон не стабилизируется и сигнал ЭПР пропадает в темноте, но во время измерений при 77 К скорость пропадающего сигнала QH<sub>2</sub> уменьшается, что объясняется малой подвижностью этих молекул на поверхности при низкой температуре.

Разложение воды протекает через стадию образования темнового комплекса с переносом заряда и последующего полного фоторазложения зарядов. Увеличение сродства к электрону акцептора должно повышать эффективность образования КПЗ. В специальной серии экспериментов [6] было установлено, что при последовательной адсорбции на SiO<sub>2</sub> MgФц и хлоранила или фторанила (E<sub>к</sub> хинона = 1,85 эВ; E<sub>к</sub> хлоранила = 2,4 эВ; E<sub>к</sub> фторанила = 2,45 эВ) ион-радикальная пара образуется без дополнительного освещения: катион-радикал MgФц и анион-радикал хлоранила (фторанила) [7]. Мы зарегистрировали сложные сигналы ЭПР в этих системах, являющихся суммой двух сигналов: синглет с  $\dot{H}$  6 10 Тл и более широкий сигнал с  $\dot{H}$  8 10 Тл и  $\dot{H}$  1 10 Тл в случае систем с фторанилом и хлоранилом соответственно. Узкий синглет принадлежит катион-радикалу MgФц, который слегка уширен из-за влияния поверхности. Широкий бесструктурный сигнал ЭПР в системах с фторанилом и хлоранилом был идентифицирован нами как сигнал анион-радикала фторанила (хлоранила).

В данной системе слабое взаимодействие между МФц (Н Фц) - донором электрона и п-бензохиноном (хлоранилом, фторанилом) - акцептором электрона появляется в результате их соадсорбции на поверхности SiO<sub>2</sub>. Энергия переноса заряда между донором и акцептором с хорошим приближением в случае

$$E_{\text{кпз}} > I_{\text{д}} - E_{\text{а}} - 3,3 \text{ эВ}, \quad (1)$$

где  $E_{\text{кпз}}$  - энергия комплекса с переносом заряда (КПЗ);  $I_{\text{д}}$  - потенциал ионизации донора;  $E_{\text{а}}$  - сродство к электрону акцептора.

Значения энергий КПЗ Фц-Q, полученные таким образом, находятся в хорошем согласии с экспериментальными результатами для всех исследовавшихся доноров и акцепторов.

Фотодиссоциация воды, по полученным данным, происходит в многоступенчатом процессе:

#### СХЕМА

Первая стадия - появление темнового комплекса. Следующая стадия - поглощение фотона с длиной волны 600 - 700 нм темновым КПЗ Фц ... Q, приводящее к разделению зарядов. Анион-радикал Q взаимодействует с молекулой воды с образованием семихинона QH и иона OH<sup>-</sup>. В последующей стадии две молекулы QH дают п-бензохинон Q и гидрохинон QH<sub>2</sub>, который при поглощении фотона с длиной волны 300 - 400 нм диссоциирует на QH и атомарный водород.

Наряду с молекулярным водородом, в масс-спектре регистрировалось выделение CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>. Регистрация значительных количеств CO объясняется тем, что выделяющийся кислород каталитически окисляет примеси углерода, присутствующие на металлических стенках вакуумной установки и на электродах масс-спектрометра.

В процессе облучения скорость выделения продуктов диссоциации воды возрастает, а затем постепенно спадает, но после дополнительной адсорбции паров воды на образце практически полностью восстанавливалась. Система осуществляет диссоциацию воды в течение десятков часов суммарного времени фотооблучения.

Процесс, вероятно, замыкается взаимодействием катион-радикала Фц с ионом OH<sup>-</sup> с образованием исходного Фц и OH<sup>-</sup>, который через образование перекиси H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и ее диссоциацию приводит к образованию молекулярного кислорода.

Нижняя граница квантового выхода реакции, измеренного по выделению молекулярного водорода без катализатора, оказалась 5 · 10<sup>-3</sup>. Использование специальных катализаторов повышает эффективность как минимум на порядок.

Диссоциация воды в случае фторанила и хлоранила не наблюдается вероятно из-за того, что процесс в этом случае останавливается на стадии ион-радикалов без образования семи- и гидрохинонов фторанила и хлоранила.

ССЫЛКИ

- 1 G.Porter, J.Photochem., 17 (1981) 193-194.
- 2 M.A.Gratzel, Energy Resources through Photochemistry and Catalysis, Academic Press, New York, 1983.
- 3 A.V.Barmasov, V.I.Korotkov and V.Ye.Kholmogorov, Proc. VIth Symp. Photochemistry, Eisenach, September 1988, p.183.
- 4 А.В.Бармасов, В.И.Коротков, В.Е.Холмогоров, Хим.физ., 5 (1986) 414-415.
- 5 A.V.Barmasov, V.I.Korotkov and V.Ye.Kholmogorov, Proc. XIIIth Intern. Conf. on Photochemistry, Budapest, August, 1987, p.575.
- 6 А.В.Бармасов, В.И.Коротков, В.Е.Холмогоров, Докл. Акад. Наук СССР, 297 (1987) 631-633.
- 7 A.V.Barmasov, V.Ye.Kholmogorov and V.I.Korotkov, Proc. XIIth IUPAC Symp. on Photochemistry, Bologna, July, 1988.

ТАБЛИЦА 1  
Эффективность выделения водорода

Фталоцианин	Скорость выделения водорода (%)
Ce (III) Фц	100
Fe (II) Фц	95
MgФц	95
AgФц	90
SnФц	90
VФц	80
N Фц	75
BeФц	75