

## **Foto-Bio Produkcja wodoru przez hybrydy [NiFe] hydrogenaza-MNPs/SiO<sub>2</sub>/M<sub>a</sub>S<sub>b</sub> pod wpływem promieniowania widzialnego** **Uniwersytet Gdański**

Celem projektu jest opracowanie nowych nanostruktur trójwarstwowych typu **nanocząstki magnetyczne (MNPs)/SiO<sub>2</sub>/kropki kwantowe siarczków metali (M<sub>a</sub>S<sub>b</sub> QDs, M: Sn, Cu, Bi, In, AgIn, CuIn)** oraz przyłączenie do otrzymanych nanostruktur z **enzymami [NiFe] hydrogenazy do generowania wodoru pod wpływem promieniowania widzialnego**. Celem projektu jest również lepsze zrozumienie mechanizmu wzbudzenia i efektywności produkcji wodoru w obecności zaproponowanych hybryd typu hydrogenaza/fotokatalizator. Szacuje się również zbadanie wpływu metody mocowania QDs do powierzchni struktury rdzeń/otoczka na właściwości fotokatalityczne.

Perspektywa wyczerpania zasobów paliw kopalnych jak również problemy środowiskowe związane z emisją CO<sub>2</sub> do atmosfery zainspirowały do poszukiwania alternatywnych rozwiązań wytwarzania wodoru. Jedną z proponowanych metod jest otrzymywanie wodoru w procesie fotokatalitycznym w obecności nanocząstek półprzewodników oraz promieniowania słonecznego. W związku z tym, większość prac prowadzonych na świecie w ostatnich latach, ukierunkowana jest na otrzymywanie aktywnych i stabilnych fotokatalizatorów do fotokatalitycznego generowania wodoru. Pomimo licznych badań i wysiłków, układy fotokatalityczne wciąż cechuje niska efektywnością. Nanomateriały stosowane do fotokatalitycznego rozkładu wody powinny cechować się *(i)* odpowiednim położeniem pasma walencyjnego i przewodnictwa, *(ii)* przerwą energetyczną niższą niż 3 eV, a także *(iii)* fotochemiczną stabilnością w reakcji fotokatalitycznej. Fotokatalizatory zdolne do redukcji wody do wodoru pracują zazwyczaj w zakresie promieniowania ultrafioletowego. Dlatego też opracowanie fotokatalizatorów bądź ich układów aktywnych pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego, umożliwiającego pełne wykorzystanie energii słonecznej jest zarówno bardzo ważnym jak i trudnym obszarem badań. Fotokatalizatory do generowania wodoru powinny charakteryzować się odpowiednim położeniem pasm tzn. położenie pasma walencyjnego fotokatalizatora musi być poniżej niż potencjału redoks O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, natomiast położenie pasma przewodnictwa musi leżeć powyżej poziomu odpowiadającemu redukcji H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>. Liczba stabilnych fotokatalizatorów spełniających te wymagania jest bardzo mała, ponadto pracują one w zakresie promieniowania UV. Wielu naukowców pracuje nad generowaniem wodoru wykorzystując proces sztucznej fotosyntezy. Interesującą metodą wytwarzania wodoru z wody oraz z wykorzystaniem światła słonecznego jest otrzymywanie hybryd złożonych z cząstek półprzewodników aktywnych w świetle widzialnym oraz połączonych z katalizatorem enzymatycznym hydrogenazą zdolną do redukcji protonów. Jest to alternatywa dla typowego układu półprzewodnik-kokatalizator (metal szlachetny). Enzymy – katalizatory biologiczne wciąż mają ogromną przewagę nad katalizatorami wytworzonymi przez człowieka. Hydrogenazy przeprowadzają odwracalną reakcję redukcji protonu do wodoru cząsteczkowego. Łączenie w/w nanostruktur z enzymami stanowiłaby układ ‘sztucznej fotosyntezy’, gdzie energia słoneczna byłaby konwertowana do energii chemicznej zredukowanego wodoru. Proponowane rozwiązanie pozwoli na opracowanie nowych efektywnych fotokatalizatorów i tym samym pozwoli na wykorzystanie odnawialnego źródła energii (promieniowania słonecznego) do wytwarzania wodoru. Na podstawie literatury oraz wcześniejszego doświadczenia szacuje się że hybrydy składające się z nanomateriałów (MNPs/SiO<sub>2</sub>/M<sub>a</sub>S<sub>b</sub>) połączonych za pomocą linkerów z enzymem [NiFe] hydrogenazą mogą być doskonałym materiałem do wytwarzania wodoru pod wpływem promieniowania widzialnego. Dzięki zastosowaniu **nanocząstek magnetycznych możliwe będzie separowanie otrzymanych hybryd z fazy wodnej po zakończeniu reakcji**. Obecność warstwy SiO<sub>2</sub> będzie zapobiegało rekombinacji ładunków na powierzchni międzyfazowej co spowoduje zwiększenie efektywności fotokatalitycznej. Siarczki metali typu SnS, CuS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>, CuInS<sub>2</sub> zostaną osadzone na powierzchni struktur rdzeń-otoczka w postaci kropek kwantowych (2-10 nm). **Mały rozmiar fotokatalizatorów może znacznie podwyższyć efektywność procesów fotokatalitycznych**. Zakres absorpcji i emisji QDs, a także szerokość przerwy energetycznej można łatwo dostosowywać poprzez zmianę rozmiarów QDs. Ponadto w/w **siarczki metali nie są toksyczne w porównaniu do najczęściej badanego CdS oraz posiadają odpowiedni potencjał pasma przewodnictwa co jest niezbędne do generowania wodoru, a także charakteryzują się wąską przerwą energetyczną co umożliwi wzbudzenie otrzymanych trójwarstwowych struktur promieniowaniem widzialnym**. Dodatkowo CuS, AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>, CuInS<sub>2</sub> charakteryzują się również tzw. zlokalizowanym rezonansem plazmonowym (LSPR) co czyni je potencjalnymi materiałami do wykorzystywania promieniowania słonecznego.