

SYNERGIZM KOMPLEKSÓW METALOORGANICZNYCH Z PÓLPRZEWODNIKAMI DO FOTOKATALITYCZNEGO GENEROWANIA WODORU

SYNERGISM OF ORGANIC METAL COMPLEXES
WITH SEMICONDUCTORS FOR PHOTOCATALYTIC
GENERATION OF HYDROGEN

Ewelina Grabowska-Musiał^{1*}

¹*Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk*

**e-mail: ewelina.grabowska-musial@ug.edu.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Rola kokatalizatora
2. Synergizm kompleksów metaloorganicznych z półprzewodnikami do fotokatalitycznego generowania wodoru
 - 2.1 Synergizm kompleksów kobaltu z półprzewodnikami
 - 2.2 Synergizm kompleksów niklu z półprzewodnikami
 - 2.3 Synergizm kompleksów platyny z półprzewodnikami

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Dr hab inż. Ewelina Grabowska-Musiał - od roku 2012 adiunkt w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Od 2011 doktor nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej na podstawie rozprawy *Otrzymywanie nowych fotokatalizatorów o podwyższonej aktywności w świetle UV oraz Vis*. Od 2021 doktor habilitowany.

Prowadzi badania w zakresie fotokatalizy heterogenicznej, koncentrując się na badaniach dotyczących korelacji syntezy jak i właściwości nanomateriałów z ich aktywnością fotokatalityczną.

Główne zainteresowania naukowe to: technologie remediacji środowiska, procesy oczyszczania wód, ścieków oraz powietrza, synteza oraz charakterystyka nanomateriałów oraz fotokataliza heterogeniczna



<https://orcid.org/0000-0002-3451-4099>

ABSTRACT

Currently, considerable attention is paid to durable, stable and energy-saving systems for photocatalytic water decomposition. Traditional photocatalytic systems are mainly based on semiconductor materials surface-modified with noble metals or inorganic cocatalysts. Recently, significant attention has been paid to hybrid systems in which semiconductor materials are integrated with metal complexes, which seem to be an effective strategy for constructing efficient photocatalytic systems for water decomposition. This review focuses on examining the possibility of obtaining photoactive materials by integrating semiconductors with compounds of various metal ions: platinum, nickel and cobalt. The aim of such integration is to increase the efficiency of hydrogen production from water and obtain the so-called "green energy".

Keywords: coordination compounds, photocatalysis, hydrogen generation, green chemistry

Słowa kluczowe: związki koordynacyjne, fotokataliza, wytwarzanie wodoru, zielona chemia

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

DMF	dimetyloformamid
H ₂ A	kwask askorbinowy
MBAA	kwask 2-(3-merkaptometylo)propoksy)octowy
MBPA	kwask 3-merkaptometylo)propanowy
NP	nanoczastka
LSPR	zlokalizowany powierzchniowo rezonans plazmonowy
RuP	polipirydynorutenu
QD	kropka kwantowa

WPROWADZENIE

Ze względu na znaczne pogorszenie się stanu środowiska naturalnego wzrosło zapotrzebowanie na energię, która będzie wytwarzana z wykorzystaniem alternatywnych, czystych i odnawialnych technologii, które w przyszłości zastąpią paliwa kopalne. Jedną z coraz szerzej rozwijanych metod jest opracowanie procesu produkcji H_2 , który sprostałby zapotrzebowaniu przemysłu, wykorzystując energię słoneczną jako bezpłatną, czystą energię odnawialną [1-4].

Pierwszy układ rozszczepiania wody został opisany w roku 1971 przez Fujishima i Honda, którzy zapoczątkowali proces przekształcania energii słonecznej w energię użyteczną za pomocą procesów fotokatalitycznych [5,6]. Uwzględniając podstawowe etapy reakcji fotokatalitycznych takie jak absorpcja fotonów, separacja i migracja ładunków oraz reakcje powierzchniowe, właściwości strukturalne i elektroniczne materiałów półprzewodnikowych są bardzo istotne z punktu widzenia efektywności procesu [7-11]. Na podstawie doniesień literaturowych wiadomo, że otrzymanie wydajnych fotokatalizatorów (odpornych na korozję, stabilnych chemicznie, wychwytyjących światło widzialne) jest bardzo trudne [12,13]. Jednocześnie warunki eksperymentalne (min. temperatura reakcji, intensywność światła padającego na półprzewodnik, rodzaj nanomateriału) mają istotny wpływ na fotoefektywność. Aby zwiększyć efektywność procesów fotokatalitycznych, należy zwiększyć proces separacji ładunków. Można to osiągnąć dzięki: zaprojektowaniu materiałów na bazie heterozłączy z materiałem o wąskiej przerwie energetycznej [14-16], otrzymaniu materiałów modyfikowanych powierzchniowo metalem szlachetnym [17-20], dodaniu do układu „zmiataczy” fotogenerowanych ładunków [21-24] zsyntezowaniu materiałów domieszkowanych jonami metali przejściowych i metali ziem rzadkich oraz anionami [25-30], sensybilizowane barwnikami [31], czy integracji półprzewodników ze związkami koordynacyjnymi jonów metali przejściowych, takich jak m.in. kobalt, nikiel, ruten, platyna [32,33]. Tak więc podsumowując, efektywność konwersji energii słonecznej w procesie fotokonwersji wody na tlen i wodór w obecności półprzewodników jest nadal ograniczona ze względu na:

1. Szybką rekombinację pomiędzy fotogenerowanymi parami e^-/h^+ . Elektron-y z pasma przewodnictwa mogą reagować z dziurami z pasma walencyjnego powodując uwolnienie energii
2. Reakcję wsteczną: rozszczepienie cząsteczek wody na wodór może skutkować rekombinacją wodoru i tlenu w wodę,
3. Ograniczoną dostępność półprzewodników, które mogą być wzbudzone promieniowaniem z zakresu światła widzialnego [34].

1. ROLA KOKATALIZATORA

Pomimo znaczącej poprawy efektywności generowania H_2 poprzez wzrost absorpcji światła z zakresu widzialnego oraz lepszej separacji ładunków, nadal wyzwaniem jest poprawa wydajności reakcji min z wykorzystaniem kokatalizatorów, które będą odgrywać rolę centrów aktywnych na powierzchni fotokatalizatora. Na podstawie dostępnej literatury powszechnie wiadomo, że kokatalizatory odgrywają cztery różne kluczowe role: (i) zwiększają absorpcję światła widzialnego w wyniku obecności zlokalizowanego powierzchniowego rezonansu plazmonowego (LSPR) w obecności metali szlachetnych, takich jak Au, Ag, Pt czy Pd [35-38], (ii) zwiększają skuteczność separacji par elektron-dziura, [39], (iii) zapewniają miejsca aktywne reakcji fotokatalitycznych poprzez utworzenie miejsc redukcji protonów [40,41] oraz (iv) poprawiają stabilność fotokatalizatorów [42-45].

Dodatkowo parametry jakie mogą wpływać na zdolność wydzielania H_2 i O_2 w fotokatalitycznym rozszczepianiu wody w obecności kokatalizatorów mogą zależeć od

(i) ilości kokatalizatora na powierzchni półprzewodnika –wartość optymalna prowadzi do uzyskania najwyższej fotoaktywności, gdyż zbyt duża ilość kokatalizatora osadzonego na powierzchni półprzewodnika może zakryć miejsca aktywne i utrudnić kontakt z odczynnikami protektorowymi lub cząsteczkami wody czego konsekwencją będzie zmniejszenie aktywności fotokatalitycznej. Dodatkowo zbyt duża ilość kokatalizatora blokuje efektywną absorpcję światła widzialnego. Jednocześnie, wysoka ilość kokatalizatora spowoduje wytworzenie nowych centrów rekombinacji, co spowoduje spadek aktywności fotokatalitycznej.

(ii) wielkość cząstek kokatalizatora – im mniejszy rozmiar cząstek, tym więcej aktywnych centrów na jego powierzchni, co może skutkować wyższą aktywnością fotokatalityczną [46, 47]. Dodatkowo prawdopodobieństwo rekombinacji ładunku jest mniejsze w masie małych cząstek kokatalizatora niż w dużych. Szczególnie interesujące wydają się kokatalizatory jednoatomowe, które charakteryzują się największą użytecznością atomów przy najniższej granicy wielkości [48,49]. Jednakże w literaturze opisano przypadki, w których mniejsze cząstki kokatalizatora mogą wykazywać niższą barierę dla międzyfazowego przenoszenia ładunku z półprzewodników do kokatalizatorów.

(iii) struktura kokatalizatora –z danych literaturowych wiadomo, że sześciennie, oktaedryczne i sferyczne nanocząstki (NP) platyny wykazują znaczącą aktywność fotokatalityczną zależną od kształtu kokatalizatora [50].

2. SYNERGIZM KOMPLEKSÓW METALOORGANICZNYCH Z PÓŁPRZEWODNIKAMI DO FOTOKATALITYCZNEGO GENEROWANIA WODORU

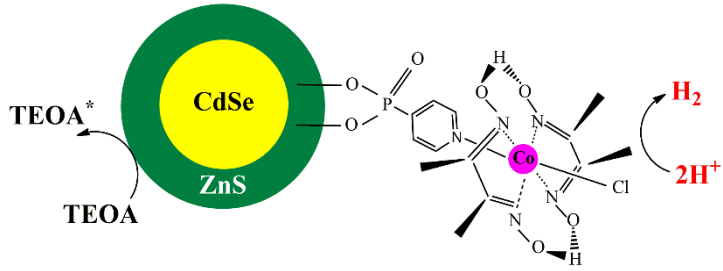
W celu zwiększenia efektywności procesu fotokatalitycznego wytwarzania wodoru oraz ograniczenia stosowanych metali szlachetnych (ze względu na ich wysoki koszt oraz ograniczone rezerwy), coraz częściej stosuje się układy półprzewodnik/związek jonów metali przejściowych zawierających ligandy posiadające wiele atomów donora, np. 4,4'-dinonylo-2,2'-bipyrydyl, 4,4'-bis(dimetylofosfonian)-2,2'-bipyrydyl, ligand 1'-etylo-4,4'-bipyridyniowy kwas 8-hydroksy-5-chinolinosulfonowy lub ditiokarbaminian [36,37].

Półprzewodniki hybrydowe wykazują specyficzne właściwości, które zależą nie tylko od ich składu, ale także od sposobu syntezy, a zwłaszcza od sposobu funkcjonalizacji, decydującego o oddziaływaniu obu składników. W większości doniesień literaturowych, w typowej syntezie materiałów hybrydowych kompleks metal/półprzewodnik, proszek półprzewodnika dysperguje się w roztworze zawierającym rozpuszczony kompleks metalu posiadający odpowiednie grupy funkcyjne, a następnie miesza się w temperaturze pokojowej, aby zapewnić równowagę adsorpcji/desorpcji. Otrzymaną substancję stałą oddziela się przez filtrację lub odwirowanie i suszy w łagodnych temperaturach. W Tabeli 1 zestawiono przykłady i schematy układów hybrydowych złożonych z półprzewodnika i kompleksów metali.

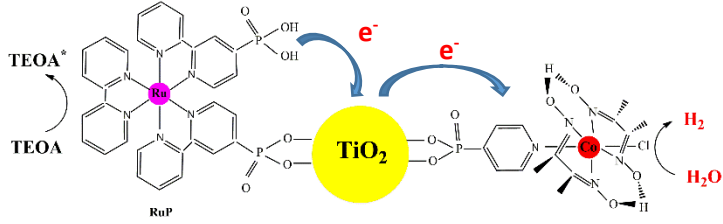
Tabela 1. Przykłady i schematy układów hybrydowych złożonych z półprzewodnika i kompleksów metali
Table 1. Examples and diagrams of hybrid systems composed of semiconductor and metal complexes

Układ hybrydowy	Schemat układu hybrydowego	Lit
ZnS/kompleks Fe		[51]

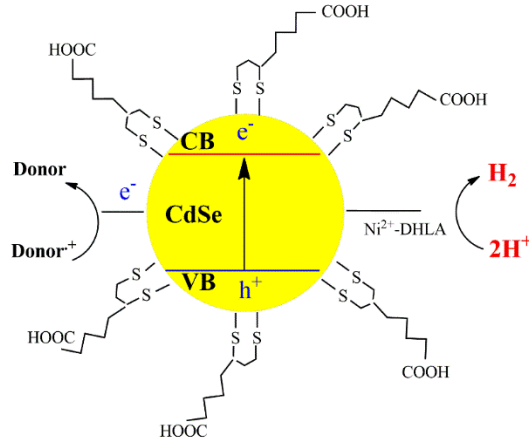
ZnS/CdSe/kompleks Co



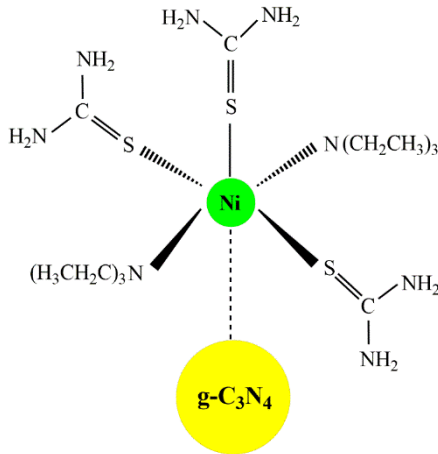
TiO₂/kompleks Ru oraz Co



CdSe/kompleks Ni



g-C₃N₄/kompleks Ni

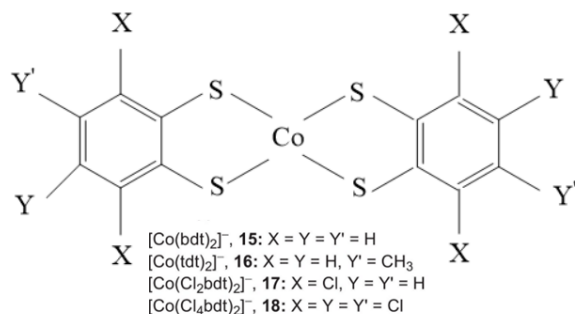


2.1 SYNERGIZM KOMPLEKSÓW KOBALTU Z PÓLPRZEWODNIKAMI

Kompleksy kobaltu, takie jak min.: kobaloksymy, bursztyniany oraz ditiolenowe, polipirydylowe i tetraazamakrocycliczne są szeroko stosowane do elektro-i fotochemicznej produkcji H_2 działając jak elektrokatalizatory powodując rozkład wody na wodór i tlen. Ze względu na fakt, że można łatwo regulować ich stopień krystaliczności, mikrostrukturę oraz skład wokół atomu metalu i kationu mają duży potencjał w procesach fotogenerowania wodoru. Istotne jest by kompleksy te były połączone z półprzewodnikiem wiązaniem kowalencyjnym, co zapobiega wymywaniu związków kompleksowych podczas reakcji wytwarzania wodoru [59, 60].

Kompleksy kobaltu takie jak $[Co^{III}(dmgH)_2pyCl]$, $[Co^{III}(dmgH)_2(py-4-NMe_2)Cl]$ lub $[Co^{III}(dmgH)_2(py-2-SH)Cl]$ osadzono na powierzchni kropek kwantowych CdS [61]. Zaobserwowano korelację pomiędzy efektywnością generowania wodoru w układzie kwas mlekowy/ H_2O /DMF a zdolnością adsorpcji kompleksów na powierzchni CdS. Układ $Co^{III}(dmgH)_2pyCl/CdS$ wykazał najwyższą fotoaktywność w ciągu 15 godzin naświetlania promieniowaniem $\lambda > 420$ nm (wydajność kwantowa wyniosła 9,1%). Huang i in. otrzymali serię próbek, gdzie kompleksy kobaltu $[Co(dmgH)_2(4-PO_3-py)Cl]$ osadzono na powierzchni półprzewodnika typu rdzeń/powłoka CdSe/ZnS za pośrednictwem linkera fosforanowego [52]. Zaobserwowano, że otoczka z ZnS poprawiła fotoaktywność otrzymanych próbek w odniesieniu do rdzenia zbudowanego z CdSe. W konsekwencji przeprowadzonych badań eksperymentalnych wyciągnięto wniosek, że otrzymany fotokatalizator generował wodór w układzie donora elektronów jakim była trietanolamina i źródła protonów ($[Et_3NH]Cl$) w toluenie. Eisenberg i współpracownicy udowodnili, że kompleksy kobaltu ($[Co(bdt)_2]^-$ (**15**), $[Co(tdt)_2]^-$ (**16**) $[Co(Cl_2bdt)_2]^-$; (**17**), $[Co(Cl_4bdt)_2]^-$ (**18**)) były aktywnymi i stabilnymi katalizatorami do fotokatalitycznego wytwarzania H_2 , gdy zostały osadzone na powierzchni kropek kwantowych CdSe z wykorzystaniem kwasu 2-(3-merkaptto-2,2-bis(merkaptometylo)propoksy)octowego (MBAA) lub kwasu 3-merkaptto-2,2-bis(merkaptometylo)propanowego (MBPA) jako związków pochłaniających promieniowanie oraz kwasu askorbinowego (H_2A) jako donora elektronów [63, 64]. Struktury kompleksów przedstawiono na Rys. 1. Aktywność fotokatalityczną w procesie generowania wodoru zmierzono w układach $[Co(bdt)_2]^- / MBPA-CdSe$ oraz $[Co(bdt)_2]^- / MBAA-CdSe$ w wodnym roztworze kwasu askorbinowego (pH = 4,5) przy źródle promieniowania jakim były diody LED 520 nm przez 60 godzin. Wydajność kwantowa reakcji wynosiła około 24–25%. Gdy kompleks kobaltu $[Co(bdt)_2]^-$ zamieniono na $[Co(tdt)_2]^-$, $[Co(Cl_2bdt)_2]^-$ lub $[Co(Cl_4bdt)_2]^-$ w układzie kompleks/MBAA-CdSe aktywność generowania wodoru

kształtowała się w szeregu: $[\text{Co}(\text{tdt})_2]^- > [\text{Co}(\text{bdt})_2]^- > [\text{Co}(\text{Cl}_2\text{bdt})_2]^- > [\text{Co}(\text{Cl}_4\text{bdt})_2]^-$.



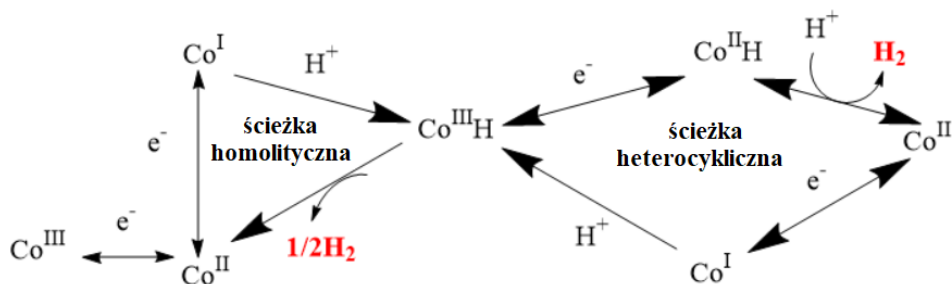
Rysunek 1. Struktury kompleksów kobaltu stosowane w układach hybrydowych kompleks/CdSe na podstawie [63, 64]

Figure 1. Structures of cobalt complexes used in complex/CdSe hybrid systems based on [63, 64]

W doniesieniach literaturowych opisano kilka przykładów w których kompleksy kobaltu osadzono na powierzchni TiO_2 sensybilizowanego barwnikami [53-55]. Fotoaktywny układ TiO_2 modyfikowany CoP/RuP został zsyntezowany poprzez osadzenie na powierzchni półprzewodnika kompleksu kobaltu(III) oraz polipirydynorutenu (RuP) poprzez grupy fosfonianowe. Nanocząstki ditlenku tytanu modyfikowane RuP oraz związkami kobaltu jako katalizatora wykazały aktywność w procesie generowania wodoru rzędu $\sim 4340 \text{ mmol H}_2 ((\text{g TiO}_2)^{-1})$. Proces prowadzono w obecności tetraetanolaminy jako donora elektronów w buforze fosforanowym przy pH 7 w ciągu 10 godzin naświetlania promieniowaniem z zakresu światła widzialnego ($\lambda > 420 \text{ nm}$). Wykazano, że w przypadku gdy układ fotokatalityczny składał się tylko z sensybilizatora RuP i katalizatora kobaltowego nie doszło do procesu fotogenerowania wodoru. Wyniki wskazują, że w układzie $\text{TiO}_2/\text{CoP}/\text{RuP}$ ditlenek tytanu pełnił funkcję nie tylko nośnika fotosensybilizatora i katalizatora, ale także przekaźnika elektronów w procesie generowania H_2 pod wpływem promieniowania z zakresu światła widzialnego.

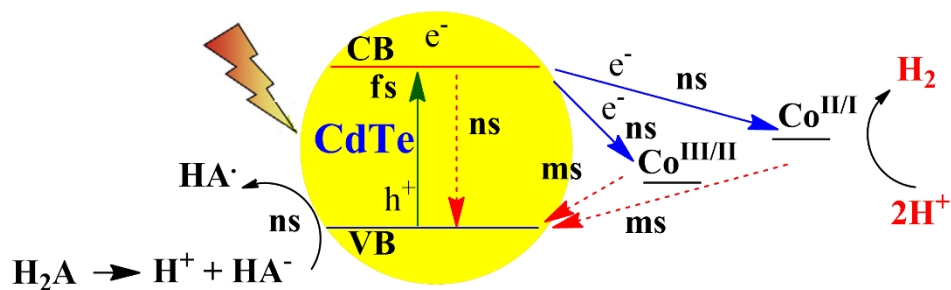
Badania eksperymentalne potwierdzają, że w układzie kompleks kobaltu/półprzewodnik to kompleksy kobaltu a nie metaliczny kobalt, lub tlenek kobaltu są odpowiedzialne za wzrost fotoaktywności. W procesie generowania wodoru różnica potencjałów pomiędzy pasmem przewodnictwa półprzewodników, a potencjałami redukcyjnymi $\text{Co}^{\text{III/II}}$ i $\text{Co}^{\text{II/I}}$ zapewnia wystarczającą siłę napędową do redukcji kompleksów Co^{III} i Co^{II} do aktywnych form Co^{I} dzięki fotowzbudzonym elektronom na powierzchni półprzewodnika. Badania spektroskopowe wykazały, że fotoindukowany transfer elektronów z kropek kwantowych CdSe/ZnS do osadzonych na powierzchni półprzewodnika kompleksów kobaltu powoduje utwo-

zenie stanu $QD^+ - Co^{II}$ o oddzielnych ładunkach elektrycznych [65]. Dodatkowo, autorzy zasugerowali, że w układach hybrydowych kompleks kobaltu/QDs, zachodzą liczne fotoindukowane procesy przenoszenia elektronów. Kolejne reakcje $Co^{III}-H$ dzięki reakcjom protonowania tworzą wodorek kobaltu ($Co-H$), który w dalszym ciągu reakcji prowadzi do powstania wodoru cząsteczkowego poprzez redukcję, powodującą rozzerwania $Co^{II}-H$ (ścieżka heterolityczna) i/lub w wyniku reakcji rozszczepienie wiązania $Co^{III}-H$ (ścieżka homolityczna) (Rys. 2)



Rysunek 2. Propozycja ścieżek generowania wodoru w obecności kompleksów kobaltu na podstawie [61]
Figure 2. Proposed paths for hydrogen generation in the presence of cobalt complexes based on [61]

Llobet i in. zbadali mechanizm fotogenerowania wodoru w obecności hybrydowych układów zbudowanych z kropek kwantowych CdTe/kompleks kobaltu w roztworze kwasu askorbinowego (H_2A) jako donora elektronów [65]. Zaobserwowali, że główną reakcją jest transfer elektronów z kropki kwantowej QD do kompleksu kobaltu, oraz transfer dziur elektronowych z fotowzbudzonej cząsteczki QD^* do jonów HA^- . Bezpośrednie przeniesienie elektronów ze wzbudzonych QD^* CdTe do kobaltu(III) oraz zredukowanych form kobaltu(II) odbywa się w skali nanosekundowej, podczas gdy przeniesienie elektronów w skutek reakcji wstecznej z QD^* do jonów HA^- następuje w skali milisekundowej. Zarówno HA^- , jak i rekombinacja ładunku stanu wzbudzonego CdTe mają miejsce w skali nanosekundowej (Rys. 3). Wyniki te mogą w przyszłości posłużyć do projektowania bardziej efektywnych układów fotokatalitycznych oraz zrozumienia mechanizmu fotowzbudzenia innych układów kompleks Co/półprzewodnik.



Rysunek 3. Kinetyka fotokatalitycznego procesu generowania wodoru w obecności kompleksów kobaltu na podstawie [65]

Figure 3. Kinetics of the photocatalytic hydrogen generation process in the presence of cobalt complexes based on [65]

2.2 SYNERGIZM KOMPLEKSÓW NIKLU NA POWIERZCHNI PÓLPRZEWODNIKÓW

W literaturze światowej można znaleźć liczne doniesienia dotyczące kompleksów niklu osadzonych na powierzchni półprzewodników, które z powodzeniem zastępują osadzone do tej pory metale szlachetne. Do zalet takiego typu rozwiązań należą min. obniżenie kosztów otrzymania fotokatalizatora, lepsza separacja ładunków, wytworzenie większej ilości centrów aktywnych na powierzchni materiałów oraz wzrost aktywności fotokatalitycznej w procesie generowania wodoru

Reisen i inni otrzymali próbki modyfikowane powierzchniowo kompleksem niklu, który w rdzeniu zawierał $[\text{Ni}(\text{P}_2^{\text{R}'}\text{N}_2^{\text{R}''})_2]^{2+}$ ($(\text{P}_2^{\text{R}'}\text{N}_2^{\text{R}''} = \text{bis}(1,5\text{-R}'\text{-difosfa-3,7-R}''\text{-diazacyklooktan (27))$, a w sferze zewnętrznej koordynacyjnej grupy kwasu fosfonowego. Taka funkcjonalizacja pozwoliła na ich dobrą rozpuszczalność w wodzie i efektywną immobilizację na powierzchni TiO_2 oraz ZrO_2 [57]. Dodatkowo powierzchnię modyfikowano sensybilizatorem polipirydynorutenowym (RuP) otrzymując próbki hybrydowe 27/RuP/ TiO_2 oraz 27/RuP/ ZrO_2 . Aktywność fotokatalityczną zbadano w procesie fotogenerowania wodoru w roztworze kwasu askorbinowego ($\text{pH} = 4,5$) jako donora elektronów pod wpływem promieniowania $\lambda > 420\text{nm}$. Oba układy wykazały fotoaktywność w procesie generowania wodoru, która ustała po 2h naświetlania prawdopodobnie w skutek rozkładu katalizatora niklowego oraz częściowej fotodegradacji barwnika.

W zależności od rodzaju kompleksu niklowego mechanizm fotogenerowania wodoru przebiega inaczej. W przypadku próbek modyfikowanych $[\text{Ni}(\text{pyS})_3]^-$ protonowanie pirydylowego atomu N liganda pyS, prowadzi do dehelatacji ligandu, po którym następuje redukcja $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{-NH}]$ do $[\text{Ni}^{\text{I}}\text{-NH}]$ [67]. W przypadku układu $[\text{Ni}(\text{pyS})_3]^-/\text{QD}$ redukcja następuje dzięki transferowi elektronów z QD do katalizatora niklo-

niklowego. W wyniku protonowania i redukcji otrzymuje się związek pośredni $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{H} - \text{NH}]$, który jest odpowiedzialny za generowanie wodoru i regenerację katalizatora niklowego (II). W układach kompleksu niklu/g- C_3N_4 , dodatnio naładowany katalizator niklowy(II) jest najpierw redukowany do postaci niklu(I) poprzez przyjęcie elektronu ze wzbudzonego światłem g- C_3N_4 , po którym następuje protonowanie niklu(I) [58]. Późniejsze etapy drugiej redukcji i protonowania w celu utworzenia H_2 nie są do końca wyjaśnione w literaturze. Dogłębnie zbadany został natomiast mechanizm wytwarzania H_2 w obecności katalizatorów niklowych typu DuBois [67]. W tym przypadku redukcja kompleksu Ni^{II} ma miejsce przed protonowaniem. Mechanizm fotogenerowania wodoru w obecności 27/RuP/TiO₂ jest inny niż w przypadku układów 27/RuP/ZrO₂. Otrzymanie formy wzbudzonej barwnika RuP* miało miejsce w układzie heterogenicznym 27/RuP/ZrO₂, w którym ZrO₂ uniemożliwił wstrzyknięcie elektronów z RuP* ze względu na niedopasowanie energetyczne, podczas gdy w układzie 27/RuP/TiO₂ utlenienie RuP* wystąpiło poprzez wstrzyknięcie najpierw elektronu z RuP* do pasma przewodnictwa TiO₂, a następnie z TiO₂ do katalizatora niklowego, co nazwano mechanizmem przenoszenia elektronów „przez cząstki” [57].

2.3 SYNERGIZM KOMPLEKSÓW PLATYNY NA POWIERZCHNI PÓLPRZEWODNIKÓW

W ostatnich latach pojawiły się doniesienia literaturowe, w których opisano systemy hybrydowe składające się z kompleksów platyny osadzonych na półprzewodnikach. Otrzymane fotokatalizatory są bardziej stabilne i ulegają łatwiejszemu recyklingowi, jednak obecnie aktywność takich układów jest stosunkowo niska. Integracja kompleksów terpirydynowych platyny z materiałami półprzewodnikowymi zapewniła nowy typ hybrydowych fotokatalizatorów, w których kompleksy platyny odgrywają podwójną rolę: związków pochłaniających światło z zakresu widzialnego, jak i katalizatora w procesie generowania wodoru.

Jednym z popularnych związków kompleksowych platyny(II) stosowanych w połączeniu z półprzewodnikami są kompleksy halogenków terpirydydy i platyny, gdzie kation platyny jest pośrednio związany z półprzewodnikiem poprzez atom azotu [68]. Osadzenie kompleksu $[\text{Pt}(\text{tpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ na powierzchni SiO₂ pozwoliło na otrzymanie nowego typu fotokatalizatora o unikalnych właściwościach fotoluminescencyjnych. Autorzy zasugerowali, że kompleksy Pt^{II} , które są położone blisko siebie na powierzchni SiO₂, zachowują się jak jednoskładnikowe, dwufunkcyjne fotokatalizatory, które umożliwiają zarówno absorpcję światła widzialnego, jak i wydzielanie H_2 bez potrzeby stosowania dodatkowego przekaźnika elektronów. Podobne rozwiązanie zastosowano w przypadku interkala-

cji kompleksu terpirydynowego platyny(II) do warstwy powierzchniowej $K_4Nb_6O_{17}$ [69]. Integracja kompleksu z powierzchnią $K_4Nb_6O_{17}$, spowodowała tak jak w przypadku SiO_2 , otrzymanie fotokatalizatorów aktywnych w procesie generowania wodoru, w których biskie rozmieszczenie cząsteczek kompleksu platyny(II) ma bezpośredni wpływ na wzrost aktywności fotokatalitycznej. Dowiedziono, że kompleks platyny spełniał podwójną funkcję: jest fotowzbudzany promieniowaniem z zakresu światła widzialnego jak i odpowiedzialny jest za proces fotogenerowania wodoru.

UWAGI KOŃCOWE

W wielu doniesieniach literaturowych przedstawiono wyniki dotyczące potencjalnego wykorzystania nanomateriałów półprzewodnikowych do generowania wodoru z wykorzystaniem energii słonecznej. Układy hybrydowe typu kokatalizator/półprzewodnik wykazują zalety zarówno katalizatorów molekularnych, jak i półprzewodników takie jak: wysoka aktywność fotokatalityczna, szeroka absorpcja światła widzialnego i długa trwałość separacji par elektron/dziura. Udało się dowieść, że zastąpienie fotosensybilizatorów w układach fotokatalitycznych półprzewodnikami o odpowiednim potencjale redoks może zwiększyć aktywność i znacząco poprawić stabilność układów fotokatalitycznych. Dodatkowo integracja pomiędzy półprzewodnikiem a kompleksami metali pozwala na otrzymanie fotokatalizatorów o wysokiej stabilności i aktywności. Niemniej jednak uzyskana szybkość produkcji wodoru jest niska ze względu na szybką rekombinację ładunków, szybką reakcję wsteczną i brak możliwości efektywnego wykorzystania światła widzialnego. Innym kluczowym problemem jest to, że oceniane wysoce aktywne systemy hybrydowe wykorzystują QD CdS, CdSe lub CdTe. Zastosowanie tych toksycznych i kosztownych materiałów uniemożliwia ich aplikację na dużą skalę. Dlatego też zaczęto stosować związki koordynacyjne zawierające ligandy z wieloma atomami donorowymi, takie jak N-, O- lub S- które dobrze stabilizują kationy metali podczas osadzania związków koordynacyjnych na powierzchni półprzewodnika.

Przyszłe kierunki badań dotyczące takich układów powinny być skoncentrowane na tłumieniu reakcji wstecznych, badaniu nowych kokatalizatorów, opracowaniu fotokatalizatorów działających w szerokim zakresie światła widzialnego

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] T. Li, N. Tsubaki, Z. Jin., *J. Mater. Sci. Technol.*, 2024, **169**, 82.
- [2] B. D. Catumba, M. B. Sales, P. T. Borges, M. N. R. Filho, A. A. S. Lopes, M. A. de Sousa Rios, A. S. Desai, M. Bilal, J. C. S. dos Santos, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2023, **48**, 7975.
- [3] J. A. Riera, R. M. Lima, O. M. Knio, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2023, **48**, 13731.

- [4] J. H. Prosser, B. D. James, B. M. Murphy, D. S. Wendt, M. J. Casteel, T. L. Westover, L. T. Knighton, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2024, **49**, 207.
- [5] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 1972, **238.5358**, 37.
- [6] S. K. Dash, S. Chakraborty, D. Elangovan, *Energies*, 2023, (**16.3**), 1141.
- [7] C. Acar, I. Dincer, C. Zamfirescu, *Int. J. Hydrogen Energy Res.*, 2014, **38.15**, 1903.
- [8] M. Rafique, S. Hajra, M. Irshad, M. Usman, M. Imran, M. A. Assiri, W. M. Ashraf, *Rev. ACS omega*, 2023, **8.29**, 25640.
- [9] R. Xiong, X. Zhou, K. Chen, Y. Xiao, B. Cheng, S. Lei, *Inorg. Chem.*, 2023, **62.8**, 3646.
- [10] M. B. Hussain, B. Kang, X. Cheng, C. Ma, X. Wang, R. Mehmood, S. Iqbal, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2023, **48.37**, 13780.
- [11] M. S. Reza, N. B. H. Ahmad, S. Afroze, J. Taweekun, M. Sharifpur, A. K. Azad, *Chem Eng Technol.*, 2023, **46.3**, 420.
- [12] M. D. Bhatt, J.S. Lee, *RSC Adv.*, 2017, **7(55)**, 34875.
- [13] X Zou, Y Zhang, *Chem Soc Rev.*, 2015 **44(15)**, 5148.
- [14] M. González-Tejero, M. J. G. Villachica-Llamosas, A. Ruiz-Aguirre, G. Colón, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2023, **6.7**, 4007.
- [15] J. Chen, X. Guo, L. Lang, X. Yin, A. Wang, Z. Rui, Z, *Appl. Surf. Sci.*, 2023, **618**, 153275.
- [16] Z. Zhuo, X. Wang, C. Shen, M. Cai, Y. Jiang, Z. Xue, S. Sun, *Chem. Eur. J.*, 2023, **29.12**, e202203450.
- [17] J. Li, W. Guo, Y. Qiao, L. Yao, Z. He, F. Wang, Y. Wang, F. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 2023, **123**, 151603.
- [18] C. Hu, C. Tai, W. Zhang, Q. Lu, M. Wei, C. Si, E. Guo, Y. Pang, *J. Alloys Compd.*, 2023, **930**, 167449.
- [19] H. Chen, F. Zhang, X. Sun, W. Zhang, G. Li, *Int J Hydrogen Energy*, 2018, **43.10**, 5331.
- [20] M. Qureshi, A. T. Garcia-Esparza, G. Jeantelot, S. Ould-Chikh, A. Aguilar-Tapia, J. L. Hazemann, J. M. Basset, D. Loffreda, T. Le Bahers, K. Takanebe, *J Catal*, 2019, **376**, 180.
- [21] J. Liu, Y. Sun, Z. Li, S. Li, J. Zhao, *Int J Hydrogen Energy*, 2011, **36.10**, 5811.
- [22] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem Soc Rev*, 2009, **1**, 253.
- [23] D. D. Dionysiou, *Fundament. Perspect.*, 2016, 29.
- [24] K. Takanebe *ACS Catal*, 2017, **7.11**, 8006.
- [25] D. H. K. Murthy, V. Nandal, A. Furube, K. Seki, R. Katoh, H. Lyu, T. Hisatomi, K. Domen, H. Matsuzak, *Adv. Energy Mater.*, 2023, **13.40**, 2302064.
- [26] M. Lamhani, Z. Chchiyai, A. Elomrani, B. Manoun, A. Hasnaoui. *Inorg. Chem.*, 2023, **62.33**, 13405.
- [27] Zutter, B., Chen, Z., Barrera, L., Gaieck, W., Lapp, A. S., Watanabe, K, Kudo A., Esposito D. V., Chandran R. B., ArdoS., Talin A., *ACS nano*, 2023, **17**, 9405.
- [28] M. A. A. Júnior, M. I. B. Bernardi, A. Mesquita, *J. Alloys Compd.*, 2023, **955**, 170147.
- [29] J.-H. Yan, Y.-R. Zhu, Y.-G. Tang, S.-Q. Zheng, *J. Alloys Compd.*, 2009, **472.1-2**, 429.
- [30] H. Yu, J. Wang, S. Yan, T. Yu, Z. Zou, *J Photochem Photobiol*, 2014, **275**, 65.
- [31] S. Nishioka, K. Hojo, D. Saito, I. Yamamoto, Mallouk T. E., K. Maeda, *Appl. Catal. A-Gen.*, 2023, **654**, 119086.
- [32] M. Wang, K. Han, S. Zhang, L. Sun, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **287**, 1.
- [33] W. Wang, T. Li, S. Komarneni, X. Lu, B. Liu, *Colloid Interface Sci.*, 2022, **608**, 1553.
- [34] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, K. Sumathy, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2007, **11**, 401.
- [35] S. Zhao, Y. Zhang, Y. Zhou, J. Fang, Y. Wang, C. Zhang, W. Chen., *J. Mater. Sci.*, 2018, **53(8)**, 6008.
- [36] J. D. Xiao, L. Han, J. Luo, S. H. Yu, H. L. Jiang., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2018, **57(4)**, 1103.
- [37] A. Gołbiewska, H. Głowienke, W. Lisowski, O. Cavdar, G. Trykowski, T Klimczuk, A. Zaleska-Medynska, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2023, **48(77)**, 28034.
- [38] J. Zwara, M. Paszkiewicz-Gawron, J. Łuczak, A. Pancielejko, W. Lisowski, G. Trykowski, A. Zaleska-Medynska, E. Grabowska, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, **44**, 26308.
- [39] X. Wang, H. Wang, H. Zhang, W. Yu, X. Wang, Y. Zhao, X. Zong, C. Li, *ACS Energy Lett.*, 2018, **3(5)**, 1159.
- [40] K. He, J. Xie, Z. Yang, R. Shen, Y. Fang, S. Ma, X. Chen, X. Li, *Catal. Sci. Technol.*, 2017, **7(5)**, 1193
- [41] H. Chen, D. Jiang, Z. Sun, R. M. Irfan, L. Zhang, P. Du., *Catal. Sci. Technol.*, 2017, **7(5)**, 1193.

- [42] J. Zhang, S. Z. Qiao, L. Qi L., J. Yu., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**(29), 2088.
- [43] K. Wu, H. Zhu, Z. Liu, W. Rodríguez-Córdoba, T. Lian, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**(25), 10337.
- [44] D. Wang, T. Hisatomi, T. Takata, C. Pan, M. Katayama, J. Kubota, K. Domen, K., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2013, **52**(43), 11252.
- [45] S. S. K. Ma, T. Hisatomi, K. Maeda, Y. Moriya, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**(49), 19993.
- [46] Qin Z, Chen Y, Wang X, Guo X, Guo L., *ACS Appl Mater Interfaces* 2016, **8**, 1264.
- [47] H. Su, W. Che, F. Tang, W. Cheng, X. Zhao, H. Zhang, Q. Liu, *J Phys Chem C*, 2018, **122**:37, 21108.
- [48] Q. Zhao, W. Yao, C. Huang, Q. Wu, Q. Xu. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, **9**:49, 42734.
- [49] M. Luo, P. Lu, W. Yao, C. Huang, Q. Xu, Q. Wu, Y. Kuwahara, H. Yamashita, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, **8**(32), 20667.
- [50] S. Cao, J. Jiang, B. Zhu, J. Yu, *Phys Chem Chem Phys*, 2016, **18**, 19457.
- [51] F. Wen, X. Wang, L. Huang, G. Ma, J. Yang, C. Li, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 849.
- [52] J. Huang, K.L. Mulfort, P. Du, L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 16472.
- [53] F. Lakadamyaliy, E. Reisner, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 1695.
- [54] F. Lakadamyali, M. Kato, N. M. Muresan, E. Reisner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 9381.
- [55] F. Lakadamyali, M. Kato, E. Reisner, *Faraday Discuss.*, 2012, **155**, 191.
- [56] Z. Han, F. Qiu, R. Eisenberg, P.L. Holland, T.D. Krauss, *Science*, 2012, **338**, 1321.
- [57] M.A. Gross, A. Reynal, J.R. Durrant, E. Reisner, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 356.
- [58] J. Dong, M. Wang, X. Li, L. Chen, Y. He, *Sun ChemSusChem*, 2012, **5**, 2133.
- [59] M. Wang, K. Han, S. Zhang, L. Sun, *Coord Chem Rev.*, 2015, **287**, 1.
- [60] W. Wang, T. Li, S. Komarneni, X. Lu, B. Liu, *J Colloid Interface Sci.*, 2022, **608**, 1553.
- [61] F. Wen, J. Yang, X. Zong, B. Ma, D. Wang, C. Li, *J. Catal.*, 2011, **281**, 318.
- [62] J. Huang, K. L. Mulfort, P. Du, L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 16472.
- [63] A. Das, Z. Han, M. G. Haghghi, R. Eisenberg, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2013, **110**, 16716.
- [64] Z. Han, R. Eisenberg, *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, 2537.
- [65] C. Gimbert-Surinach, J. Albero, T. Stoll, J. Fortage, M.-N. Collomb, A. Deronzier, E. Palomares, A. Llobet, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 7655–7661.
- [66] Z. Han, L. Shen, W.W. Brennessel, P.L. Holland, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 14659.
- [67] M.R. DuBois, D.L. DuBois., *C. R. Chim*, 2008, **11**, 805.
- [68] K. Mori, K. Watanabe, K. Fuku, H. Yamashita, *Chem. - Eur. J.*, 2012, **18**, 415.
- [69] K. Mori, S. Ogawa, M. Martis, *Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 18873.

Praca wpłynęła do Redakcji 31 stycznia 2024 r.