

Światowa produkcja energii w ponad 80% bazuje na paliwach kopalnych. Wodór posiadający gęstością energetyczną trzykrotnie wyższą niż benzyna proponowany jest jako czyste paliwo przyszłości. Dlaczego więc wciąż korzystamy z paliw kopalnych? Z punktu widzenia chemika kwestia ta sprowadza się do jednego kluczowego problemu: **nadal nie jesteśmy w stanie efektywnie wytwarzać wodoru z wody, a następnie wydajnie uzyskiwać z niego energii elektrycznej poprzez jego utlenianie w powietrzu. Wynika to z braku tanich i wydajnych katalizatorów ułatwiających tworzenie wiązań H–H i dysocjację wiązań O=O.** Wizja *gospodarki wodorowej* opiera się na wydajnej produkcji H₂ z wody i jego wykorzystaniu w wodorowych ogniwach paliwowych. Zarówno konwersja energii elektrycznej do H₂, jak i konwersja H₂ na energię elektryczną pozostają nieefektywne. Obecnie H₂ produkuje się głównie z paliw kopalnych; elektroliza H₂O stanowi tylko 2% produkcji. Zaletą *gospodarki wodorowej* jest to, że energia jest magazynowana w wiązaniach H–H a jej konwersja jest niezależna od cykli termicznych. Pozyskiwanie energii przez bezpośrednie spalanie paliw w powietrzu ograniczone jest cyklem Carnota (tylko ~30% energii paliwa jest faktycznie użytkowane). Teoretycznie, wodorowe ogniwa paliwowe oferują wydajność zbliżoną do 100%, ale w rzeczywistości ich wydajność to zaledwie 40%. Istota *gospodarki wodorowej* sprowadza się do prostego, odwracalnego procesu: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2$ o standardowym potencjale ~1,23 V. Obejmuje on cztery osobne reakcje: wydzielanie H₂, wydzielanie O₂, utlenianie H₂ i redukcja O₂. Szybkość reakcji, w których uczestniczy O₂ jest o dwa rzędy wielkości wolniejsza niż odpowiadających jej procesów z H₂, co odpowiada za znaczące straty energii. W konsekwencji dysocjacja H₂O wymaga bardzo wysokiego napięcia >1,6 V (zamiast 1,23), podczas gdy ogniwa paliwowe wytwarzają zaniżone napięcie <0,9 V. Reakcje redoks, w których przenoszone są zarówno elektrony jak i protony (reakcje elektroprotetyczne), są odpowiedzialne za procesy tworzenia i zużycia paliw w chemii i biologii. W naturze procesy takie katalizowane są przez metaloenzymy wykorzystujące jony metali 3d jako centra katalityczne. Nitrogenazy lub oksydazy wykorzystują metale 3d do wieloetapowych procesów przenoszenia elektronów i protonów w celu aktywacji bardzo stabilnych cząsteczek typu N₂ lub O₂. Badacze projektują analogiczne katalizatory reakcji konwersji energii. Tworzenie glukozy poprzez redukcję CO₂ w procesie fotosyntezy i odwrotnie - jej utlenianie w procesie oddychania - są wielostopniowymi procesami przenoszenia H⁺/e⁻ katalizowanymi przez metale przejściowe. Energia glukozy zmagazynowana w wiązaniach C–H jest uwalniana w wyniku reakcji z O₂ w fizycznie oddzielonych reakcjach połówkowych. Konwersja energii w biologii lub w ogniwach paliwowych nie polega na bezpośredniej reakcji paliwa z tlenem, ale zachodzi poprzez rozdzielone procesy elektroprotetyczne. W procesie oddychania czy utlenianie H₂ w ogniwach tlen pełni rolę akceptora elektronów jednak do przebiegu takich reakcji konieczne są katalizatory. Celem projektu jest opracowanie katalizatorów mononuklearnych opartych na jonach Fe(II) koordynowanych poprzez cztery atomy azotu (Fe(II)–N₄–C) wbudowane w porowate matryce węglowe. Ze względu na mononuklearny charakter miejsc aktywnych, katalizatory takie (ang. *single-atom catalysts, SACs*) łączą zalety katalizy homo- i heterogenicznej zapewniając 100% wykorzystania fazy metalicznej. Katalizatory monoatomowe typu Fe(II)–N₄–C to analogi metaloenzymów z pierścieniami porfirynowymi (np. *hem*), ale są one znacznie bardziej aktywne oraz odporne na zatrucie dlatego, że jony Fe(II) są wbudowane bezpośrednio w przewodzące warstwy grafenowe a chelatujące atomy azotu są w konfiguracji pirydynowej a nie pirolowej jak ma to miejsce w porfirynie. Ponieważ materiały takie otrzymuje się w procesach pirolizy to kontrola ich struktury jest niezwykle trudna. Jednak dzięki wyjątkowej stabilności termochemicznej struktur Fe(II)–N₄–C można je tworzyć selektywnie. Wielostopniowa synteza, gdzie każdy etap tworzenia Fe(II)–N₄ realizowany jest w bardzo specyficznych warunkach, powinna być najlepszym podejściem do maksymalizacji ich ilości w matrycy węglowej. Katalizatory takie uważane są za uniwersalne ponieważ katalizują wiele procesów elektroprotetycznych, w tym elektroredukcję CO₂ i N₂. Modelową reakcją badaną w niniejszym projekcie będzie elektroredukcja O₂, ponieważ determinuje ona wydajność dzisiejszych wodorowych ogniw paliwowych. Obecnie katalizator Pt stanowi 45% kosztów ogniw. Pojazdy elektryczne z ogniwem paliwowym (zasięg ~650 km, czas tankowania 4 min.) sprzedają się w USA w coraz to większej ilości (ponad 6500 szt. w 2019 r.), ale docelowe zużycie Pt do produkcji ogniw (**10g Pt na pojazd**) wciąż stanowi przeszkodę do masowej produkcji samochodów zasilanych H₂. Szacuje się, że katalizatory Fe(II)–N₄–C są około 200 razy tańsze niż katalizatory na bazie platyny. Stanowią one doskonałą alternatywę dla elektrokatalizatorów na bazie metali szlachetnych nie tylko w samochodach zasilanych H₂, ale także w elektroredukcji CO₂ i N₂. Z szerszej perspektywy, ponieważ ok. 85% wszystkich chemikaliów powstaje w procesach katalitycznych, katalizatory mononuklearne mają ogromny potencjał dalszego, szybkiego rozwoju.