**Konstrukcja biohybrydowych fotoelektrod grafenowych dla fotoogniw paliwowych**

**Opiekunowie naukowi:**

* **Profesor dr hab. Renata Bilewicz**

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

E-mail: bilewicz@chem.uw.edu.pl, tel.: +48 22 822 02 11 wew. 345

* **Dr hab. Joanna Kargul, prof. UW**

Laboratorium Fotosyntezy i Paliw Słonecznych,

Centrum Nowych Technologii, Uniwersytet Warszawski

ul. Banacha 2C, 02-097 Warszawa

E-mail: j.kargul@uw.edu.pl, tel.: +48 22 554 37 60

Wobec zmniejszających się globalnie zasobów paliw kopalnych i rosnącego zapotrzebowania na energię, konieczność opracowania wydajnych ‘zielonych’ technologii pozwalających na zgromadzenie praktycznie niewyczerpywanej energii słonecznej w postaci wysokoenergetycznych ciekłych paliw jest niepodważalna. Naturalna fotosynteza oksygeniczna jest jednym z najbardziej fundamentalnych procesów, który umożliwia życie na naszej planecie, zapewniając tlenową atmosferę, pożywienie i paliwa kopalne. Imitowanie wczesnych etapów reakcji fotosyntetycznych w naturalnych kompleksach makromolekularnych, fotosystemie I i fotosystemie II (PSI i PSII) jest jednym z największych wyzwań mających na celu opracowanie wydajnych, tanich i odnawialnych technologii produkcji paliw opartych na konwersji energii słonecznej.

Celem głównym proponowanego projektu jest **opracowanie prototypu nowatorskiej biofotoelektrody grafenowej z zastosowaniem wysokostabilnego naturalnego molekularnego makrokompleksu fotosystemu I** (PSI), konwertującego energię słoneczną z wewnętrzną wydajnością kwantową bliską 100%. Jako materiał elektrody zastosowany zostanie grafen ze względu na jego unikalne właściwości wydajnego transferu elektronów, płaską powierzchnię tego materiału oraz możliwość szerokiej chemicznej funkcjonalizacji w celu równomiernego upakowania fotoaktywnej warstwy biologicznej. Celem szczegółowym projektu jest zwiększenie wydajności konwersji energii słonecznej w fotoprąd w biofotoelektrodzie poprzez zastosowanie równomiernej i specyficznie ukierunkowanej nanoarchitektury fotoaktywnej warstwy biologicznej, której funkcjonalność zostanie wzmocniona przez zastosowanie plazmonowych nanostruktur metalicznych. Długoterminowym celem projektu będzie wdrożenie najbardziej wydajnego i stabilnego prototypu biofotoelektrody w słonecznych fotoogniwach paliwowych.

Planowane badania będą wykorzystywały metody stosowane w **dwóch dziedzinach**:

* Po pierwsze będą prowadzone **badania biofizyczne** nad charakterystyką i modyfikacją struktury makromolekularnego fotoelektoaktywnego kompleksu fotosystemu I z *C. merolae* z zastosowaniem metod biochemicznych, spektroskopowych, inżynierii genetycznej i chemicznej modyfikacji kompleksów białkowych (pod kierunkiem dr hab. Joanny Kargul, prof. UW).
* Po drugie będą prowadzone **badania z zakresu nanoinżynierii materiałowej**, z zastosowaniem metod mikroskopii sił atomowych, spektroelektrochemii i inżynierii nanostruktur (foto)elektroaktywnych biologicznych komponentów biofotoelektrody grafenowej (pod kierunkiem prof. dr hab. Renaty Bilewicz).

W tym wysoko interdyscyplinarnym projekcie połączone zostaną ekspertyzy w nanoinżynierii, biochemii, biologii molekularnej i spektroskopii fotosystemów (Joanna Kargul, CeNT UW) oraz spektroelektrochemicznej charakterystyce modułów elektrody oraz transferu elektronów w warstwach kontaktowych modułów biofotoelektrody.

Grafen i jego pochodne jest doskonałym akceptorem energii w rożnych nanostrukturalych konfiguracjach. Jego dwuwymiarowość oraz możliwość wprowadzania niemal nieograniczonej ilości grup funkcyjnych zostanie wykorzystana w projekcie do ukierunkowanego unieruchomienia fotoaktywnego naturalnego kompleksu PSI w celu wytworzenia fotoprądów katodowych lub anodowych.

Biofotoaktywnym komponentem elektrody będzie kompleks PSI z ekstremofilnego jednokomórkowego krasnorostu *Cyanidioschyzon merolae*. Kompleks ten charakteryzuje wysoka stabilność i aktywność fotochemiczna w szerokim zakresie natężeń światła i temperatur. Kompleks ten zostanie zrekonstytuowany z jedną z podjednostek z dołączoną metką His6, co umożliwi jego ukierunkowane unieruchomienie na elektrodzie grafenowej i zwiększenie stopnia upakowania elektrody biofotoaktywnym materiałem. Zastosowany zostanie również cytochrom *c* w celu ukierunkowanego unieruchomienia tego kompleksu na powierzchni elektrody grafenowej. Przewiduje się, że takie strategie zapewnią jednorodną fotoaktywację elektrody grafenowej i optymalny transfer elektronowy w obrębie elektrody.

**Metodologia** zastosowana w wysoko interdyscyplinarnym projekcie obejmuje:

* oczyszczanie PSI medodą chromatografii wymiany jonowej (Kargul)
* biochemiczna charakterystyka oczyszczonego PSI poprzez chromatografię sita molekularnego, spektroskopię absorpcyjną i fluorescencyjną, SDS-PAGE i Western blotting (Kargul)
* inżynieria genetyczna i chemiczne funkcjonalizacje PSI i elektrody grafenowej (Kargul)
* spektroelektrochemiczne analizy transferu elektronowego w obrębie modułów biofotoelektrod (Bilewicz)
* mikroskopię sił atomowych wytworzonych w projekcie nanostruktur (Bilewicz)

Wysoko **innowacyjny charakter projektu** polega na połączeniu fundamentalnych badań interakcji pomiędzy biologicznymi i syntetycznymi nanostrukturami oraz nanoinżynierii komponentów biofotoelektrody grafenowej w celu zwiększenia jej wydajności konwersji energii słonecznej oraz stworzenia prototypu elektrody, nadającej się do makroskalowania oraz integracji w obrębie fotoogniw paliwowych.

Proponowany temat pracy doktorskiej jest elementem polsko-tureckiego projektu POLTUR/GraphESol pt. „Graphene-derived electrodes for bio-inspired solar-fuel device”, który realizują od czerwca 2016 r., wspólnie, grupy dr. hab. Kasima Ocakoglu z Mersin University w Turcji, a w Polsce grupa dr. hab. Joanny Kargul z Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego (koordynator konsorcjum GraphESol) we współpracy z prof. dr hab. Renatą Bilewicz z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego oraz grupa prof. dr hab. Sebastiana Maćkowskiego z Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Doktorant będzie miał **możliwość ścisłej współpracy i wymiany naukowej** z dwoma pozostalymi członkami konsorcjum POLTUR/GraphESol w zakresie syntezy i charakterystyki nanostruktur plazmonowych (Maćkowski), syntezy i funkcjonalizacji materiału grafenowego oraz charakterystyki fotowoltaicznej wytworzonych w projekcie biofotoelektrod (Ocakoglu).

Badania prowadzone w Polsce mają **zagwarantowane finansowane** dzięki przyznanemu właśnie przez NCBiR i TUBITAK grantu POLTUR/GraphESol na lata 2016-2019. Niezbędna do realizacji projektu infrastruktura badawcza jest w całości dostępna w instytucjach partnerów.

**Kandydat proszony jest o kontakt z opiekunami przed rozmowa kwalifikacyjną.**

**Literatura:**

1. Janna Olmos J and Kargul J (2015) A quest for the artificial leaf. Int. J. Biochem. Cell Biol., 66 37–44.
2. Janna Olmos J and Kargul J (2014) Oxygenic photosynthesis: translation to solar fuel technologies. Acta Soc. Bot. Pol., 83, 423–440.
3. Ocakoglu K, Krupnik T, van den Bosch B, Harputlu E, Gullo MP, Janna Olmos JD, Yildirimcan S, Gupta RK, Yakuphanoglu F, Barbieri A, Reek JNH, Kargul J (2014) Photosystem I-based biophotovoltaics on nanostructured hematite. Adv. Funct. Mat., 24, 7467–7477.
4. Olejnik M, Krajnik B, Kowalska D, Twardowska M, Czechowski N, Hofmann E, Maćkowski S (2013) Imaging of fluorescence enhancement in photosynthetic complexes coupled to silver nanowires, Appl. Physics Lett. 102, 083703/1-5