



*Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego*

mgr inż. Hanna Zagórska

**NOWE NANOSTRUKTURY HYBRYDOWE  
DO FOTOKATALITYCZNEGO GENEROWANIA WODORU**

Promotor:

Prof. dr hab. inż. Adriana Zaleska-Medynska

Promotor pomocniczy:

dr inż. Anna Gołąbiewska

*Praca doktorska wykonana w Katedrze Technologii Środowiska*

**Gdańsk 2026**



## SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE .....	4
ABSTRACT .....	5
WYKAZ SKRÓTÓW, SYMBOLI I AKRONIMÓW .....	6
1. WPROWADZENIE .....	8
2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA .....	10
2.1. Fotokatalityczne generowanie wodoru.....	10
2.2. Zastosowanie materiałów hybrydowych na bazie perowskitów w fotokatalizie heterogenicznej.....	14
2.3. Zastosowanie nanocząstek typu Janus w fotokatalizie heterogenicznej.....	22
2.4. Podsumowanie .....	30
3. CEL I ZAKRES PRACY .....	32
4. METODYKA BADAWCZA .....	36
4.1. Preparatyka fotokatalizatorów .....	36
4.2. Charakterystyka właściwości fizykochemicznych .....	36
4.3. Badanie aktywności fotokatalitycznej.....	37
5. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA .....	39
5.1. ARTYKUŁ A1 - Novel room-temperature synthesis of pioneering CsPbX <sub>3</sub> @(Ce)UiO-66-Y hybrid nanomaterials for boosted photocatalytic hydrogen evolution .....	39
5.2. ARTYKUŁ A2 - Shape engineering of Janus-like nanoparticles based on SrTiO <sub>3</sub> perovskite .....	43
5.3. ARTYKUŁ A3 - From Janus nanoparticles to multi-headed structure – photocatalytic H <sub>2</sub> evolution .....	47
5.4. ARTYKUŁ A4 - Multifunctional Pt-Ag Janus nanoparticles: photocatalytic H <sub>2</sub> generation and nanomotors activity observed by <i>in-situ</i> LC-TEM.....	50
6. WNIOSKI.....	56
LITERATURA.....	57
DOROBEK NAUKOWY .....	69
ZAŁĄCZNIKI ARTYKUŁÓW A1-A4 ORAZ OŚWIADCZENIA WSPÓŁAUTORÓW .....	73

## STRESZCZENIE

Reakcja fotokatalitycznego generowania wodoru jest obiecującym procesem otrzymywania tego cennego, ekologicznego paliwa. Jednak efektywność procesu fotokatalizy w dużym stopniu zależy od stosowanego fotokatalizatora. Jednym z ważniejszych wyzwań w dziedzinie fotokatalizy heterogenicznej jest stworzenie fotokatalizatora o wysokiej aktywności i stabilności fotokatalitycznej, co można osiągnąć poprzez łączenie odpowiednich materiałów w nanostruktury hybrydowe.

Celem naukowym pracy doktorskiej było: (i) opracowanie uproszczonych i powtarzalnych metod syntezy nowych nanostruktur hybrydowych wykazujących podwyższoną efektywność fotokatalitycznego generowania wodoru pod wpływem promieniowania z zakresu ultrafioletowego i widzialnego, (ii) charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych struktur, (iii) korelacja warunków otrzymywania z fotoaktywnością oraz właściwościami powierzchniowymi. Rozprawa doktorska składa się z dwóch głównych części. Pierwszą część stanowi wstęp teoretyczny przybliżający tematykę fotokatalitycznego generowania wodoru oraz zastosowania materiałów hybrydowych na bazie perowskitów i nanocząstek typu Janus. Druga część pracy zawiera cztery artykuły naukowe, poprzedzone wprowadzeniem do metod syntezy poszczególnych fotokatalizatorów hybrydowych i technik zastosowanych do określenia ich właściwości fizykochemicznych, opis metodyki przeprowadzanego procesu fotokatalitycznego generowania wodoru oraz krótkie omówienie badań przedstawionych w każdym artykule.

W ramach prowadzonych badań opracowano cztery typy materiałów hybrydowych, charakteryzujących się potencjałem do zastosowań fotokatalitycznych. Zastosowano podejścia oparte na łączeniu półprzewodników z metalami szlachetnymi oraz szkieletów metaloorganicznych z cząstkami perowskitów.

Aktywność fotokatalityczną w reakcji generowania wodoru przeprowadzono w zakresie promieniowania UV-Vis (dla serii 1, 2 i 4), oraz Vis (dla serii 3). Wyniki badań aktywności fotokatalitycznej oraz charakterystyki nanomateriałów pozwoliły na dokładne wyjaśnienie zachodzących mechanizmów reakcji i wpływu morfologii oraz składu układów hybrydowych na wydajność w procesie fotokatalizy.

## ABSTRACT

Photocatalytic hydrogen generation is a promising process for obtaining this valuable ecological fuel. However, the efficiency of the photocatalytic process depends largely on the photocatalyst used. One of the most important challenges in the field of heterogeneous photocatalysis is creating a photocatalyst with high photocatalytic activity and stability, which can be achieved by combining appropriate materials into hybrid nanostructures.

The scientific goals of this doctoral thesis were: (i) to develop simplified and repeatable methods for the synthesis of new hybrid nanostructures demonstrating increased efficiency in photocatalytic hydrogen generation under the influence of radiation in the ultraviolet and visible ranges, (ii) to characterize the physicochemical properties of the resulting structures, and (iii) to correlate the synthesis conditions with photoactivity and surface properties. The doctoral thesis consists of two main parts. The first part is a theoretical introduction introducing the topic of photocatalytic hydrogen generation and the application of hybrid materials based on perovskites and Janus nanoparticles. The second part of the work contains four scientific articles, preceded by an introduction to the synthesis methods of individual hybrid photocatalysts and the techniques used to determine their physicochemical properties, a description of the methodology for the photocatalytic hydrogen generation process, and a brief overview of the research presented in each article.

As part of the research, four types of hybrid materials were developed, demonstrating potential for photocatalytic applications. Approaches were employed based on combining semiconductors with noble metals and metal-organic frameworks with perovskite particles.

Photocatalytic activity in the hydrogen generation reaction was measured in the UV-Visible (for series 1, 2, and 4) and Visible (for series 3) radiation ranges. The results of the photocatalytic activity studies and the characterization of the nanomaterials allowed for a thorough explanation of the reaction mechanisms and the influence of the morphology and composition of the hybrid systems on the efficiency of the photocatalytic process.

## WYKAZ SKRÓTÓW, SYMBOLI I AKRONIMÓW

$\lambda$	długość fali [nm]
2D	układ dwuwymiarowy (ang. <i>two-dimensional</i> )
AQE	pozorna wydajność kwantowa (ang. <i>Apparent Quantum Efficiency</i> )
BET	powierzchnia właściwa wyznaczona metodą Brunauer'a, Emmett'a, Teller'a
CB	pasmo przewodnictwa półprzewodnika
COF	kowalencyjna struktura organiczna (ang. <i>Covalent Organic Framework</i> )
EDS	spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (ang. <i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i> )
$e^-$	elektron
$E_g$	szerokość pasma wzbronionego [eV]
EPR	elektronowy rezonans paramagnetyczny (ang. <i>Electron Paramagnetic Resonance</i> )
FTIR	spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ang. <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> )
GC-TCD	chromatografia gazowa z detektorem przewodnictwa cieplnego (ang. <i>Gas Chromatography with Thermal Conductivity Detector</i> )
$h^+$	dziura (luka elektronowa)
ICP-OES	spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ang. <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy</i> )
JNPs	nanocząstki typu Janus (ang. <i>Janus nanoparticles</i> )
LARP	Metoda syntezy polegająca na ponownym wytrącaniu wspomaganym ligandem (ang. <i>Ligand Assisted Reprecipitation</i> )
LC-TEM	transmisyjna mikroskopia elektronowa w fazie ciekłej (ang. <i>Liquid-Cell Transmission Electron Microscopy</i> )

LED	dioda elektroluminescencyjna (ang. <i>light-emitting diode</i> )
LUCO	najniżej nieobsadzony orbital krystaliczny (ang. <i>Lowest Unoccupied Crystal Orbital</i> )
MOF	szkielet metaloorganiczny (ang. <i>Metal Organic Framework</i> )
NHE	standardowa elektroda wodorowa
NPs	nanocząstki (ang. <i>nanoparticles</i> )
PCA	analiza głównych składowych (ang. <i>Principal Component Analysis</i> )
SEM	skaningowa mikroskopia elektronowa
Spektroskopia PL	spektroskopia fotoluminescencyjna
SPR	powierzchniowy rezonans plazmonowy (ang. <i>Surface Plasmon Resonance</i> )
TEM	transmisyjna mikroskopia elektronowa
TEOA	2,2',2''-Nitrylotrietanol (trietanoloamina)
TRPL	fotoluminescencja z rozdzielczością czasową (ang. <i>Time-Resolved Photoluminescence</i> )
UV	promieniowanie ultrafioletowe
UV-Vis	promieniowanie z zakresu ultrafioletu i widzialnego
VB	pasmo walencyjne półprzewodnika
Vis	promieniowanie widzialne
XPS	rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (ang. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )
XRD	dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (ang. <i>X-Ray Diffraction</i> )

## 1. WPROWADZENIE

Zanieczyszczenia środowiska i wyczerpywanie się pokładów paliw kopalnych to powody kryzysu środowiskowego, który od lat stanowi wyzwanie dla świata. Spalanie paliw kopalnych wpływa na zużycie naturalnych zasobów oraz jest przyczyną emisji do atmosfery szkodliwych tlenków siarki, azotu, węgla, metali ciężkich, związków organicznych oraz pyłów [1–3]. Jednym ze sposobów na rozwiązanie tych problemów jest wprowadzenie ekologicznej alternatywy energetycznej dla paliw kopalnych, czyli wodoru. Charakteryzuje się on wysoką wartością opałową, a jego spalanie nie wydzielają do atmosfery szkodliwych gazów [4–6]. Kluczowym wyzwaniem pozostaje jednak efektywna produkcja wodoru w dużej skali.

Fotokataliza heterogeniczna stanowi przykład procesu, który pozwala na produkcję wodoru w sposób zrównoważony [7]. Polega na prowadzeniu reakcji pod wpływem działania promieniowania UV, widzialnego lub podczerwieni, w obecności fotokatalizatora w postaci ciała stałego, który poprzez absorpcję światła inicjuje bądź zmienia szybkość reakcji. Kluczowym aspektem fotokatalizy jest rodzaj użytego fotokatalizatora, który powinien cechować się wysoką wydajnością, długą stabilnością i niską ceną. Ponadto korzystna jest również możliwość odpowiedniego dostosowania kształtu, rozmiaru, składu i funkcjonalności cząstek oraz występowanie kombinacji różnych materiałów w obrębie fotokatalizatora, dzięki czemu następuje efektywne separowanie fotogenerowanych par elektron-dziura, kluczowych dla tego procesu. W związku z tym trwają intensywne badania nad opracowaniem struktur hybrydowych, które dzięki połączeniu cech poszczególnych materiałów zwiększają wydajność, stabilność i trwałość fotokatalizatora.

W tym kontekście, przedstawione w niniejszej pracy doktorskiej badania uzasadnione były przede wszystkim poszukiwaniem nowych hybrydowych nanomateriałów do fotokatalicznego generowania wodoru pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis i Vis. Część badań była prowadzona przy wsparciu finansowym Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, ze środków Mechanizmu Finansowego Europejskiego Obszaru Gospodarczego (EOG) i Norweskiego Mechanizmu Finansowego 2014–2021, w ramach projektu naukowego pt. „Pioneering hybrid materials for CO<sub>2</sub> photoconversion” (nr: NOR/SGS/HotHybrids/0130/2020-00). Badania były finansowane także z funduszu

Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu naukowego MINIATURA-6 pt. „Nowe wieloskładnikowe, fotoaktywne nanostruktury typu Janus” (nr: 2022/06/X/ST4/00176).

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymałam cztery serie materiałów do fotokatalitycznego generowania wodoru. Pierwsza z nich obejmuje nanostruktury hybrydowe składające się z perowskitu halogenkowego  $\text{CsPbX}_3$  (gdzie  $X = \text{Br}$  lub  $\text{I}$ ) oraz szkieletu metaloorganicznego  $\text{Ce-UiO-66-Y}$  (gdzie  $Y = \text{H}, \text{Br}, \text{NH}_2$ ). Druga seria zawiera nanocząstki typu Janus, cząstki o budowie zbliżonej do struktury typu Janus oraz struktury „wielogłowe” (z ang. *multi-headed structures*), zbudowane z półprzewodnika i osadzonych na nim cząstek metalicznych, składające się z perowskitu  $\text{SrTiO}_3$  oraz cząstki metalu szlachetnego ( $\text{Ag}, \text{Au}$  lub  $\text{Ag/Au}$ ). Trzecia seria składa się z nanocząstek typu Janus oraz struktur „wielogłowych”, zbudowanych z półprzewodnika i osadzonych na nim cząstek metalicznych, na bazie półprzewodnika  $\text{ZnS}$  oraz srebra, a ostatnia seria zawiera bimetaliczne nanocząstki typu Janus składające się ze srebra i platyny (pełniące rolę ko-katalizatora), połączone z półprzewodnikiem  $\text{SrTiO}_3$ .

Przedstawione powyżej serie fotokatalizatorów posiadają dwie cechy wspólne: (i) stanowią dwu- lub trzy- elementowe układy hybrydowe, oraz (ii) zostały zastosowane w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis lub Vis. Badania dowodzą, że fotokatalizatory składające się z kilku odpowiednio dobranych materiałów mogą wykazywać znacznie wyższą wydajność fotokatalityczną i stabilność w porównaniu do fotokatalizatorów wykonanych z pojedynczych materiałów [8]. Jest to szczególnie istotne w procesie fotokatalitycznego generowania wodoru, ze względu na trwające poszukiwania wysoce efektywnej metody otrzymywania tego gazu.

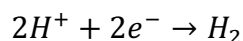
## 2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

### 2.1. Fotokatalityczne generowanie wodoru

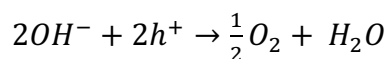
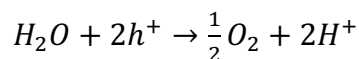
Efektywna produkcja wodoru oraz jego zastosowanie jako alternatywy dla wysokoemisyjnych, nieodnawialnych i środowiskowo szkodliwych źródeł energii odgrywają kluczową rolę w dążeniu do gospodarki niskoemisyjnej [9,10]. Wśród obiecujących metod wytwarzania wodoru szczególne miejsce zajmuje proces fotokatalityczny [3,4].

Podstawowy mechanizm fotokatalitycznego generowania wodoru w procesie rozszczepienia wody pod wpływem promieniowania UV-Vis obejmuje następujące etapy [13–15]:

- 1) absorpcję fotonów o energii równej lub większej od przerwy energetycznej ( $E_g$ ) zastosowanego fotokatalizatora, w wyniku czego elektrony ( $e^-$ ) z pasma walencyjnego są wzbudzone do pasma przewodnictwa (CB), tworząc dziury ( $h^+$ ) w paśmie walencyjnym (VB);
- 2) separację i migrację wygenerowanych nośników ładunku elektron-dziura na powierzchnię fotokatalizatora;
- 3) reakcje redukcji i utleniania na powierzchni fotokatalizatora:
  - redukcja protonów ( $H^+$ ) pochodzących z dysocjacji wody do wodoru cząsteczkowego ( $H_2$ ), przez elektrony znajdujące się w paśmie przewodnictwa:



- utlenianie cząsteczek wody ( $H_2O$ ) lub jonów hydroksylowych ( $OH^-$ ) do tlenu cząsteczkowego ( $O_2$ ) przez dziury znajdujące się w paśmie walencyjnym:



W celu zwiększenia wydajności reakcji fotokatalitycznej stosuje się reagenty eliminowane (ang. *sacrificial agents*), których działanie opiera się na efektywnym wykorzystaniu dziur w paśmie walencyjnym, poprzez ich utlenianie, tym samym zapobiegając rekombinacji nośników ładunku elektron-dziura [16,17]. Cząsteczka wody jest bardzo stabilna, stąd jej rozszczepienie wymaga dużego nakładu energii ( $\Delta H = 286 \text{ kJ/mol}$ ), a zastosowanie reagentów eliminowanych pozwala na sumaryczne obniżenie zużycia energii w procesie generowania wodoru [17]. Wśród najczęściej

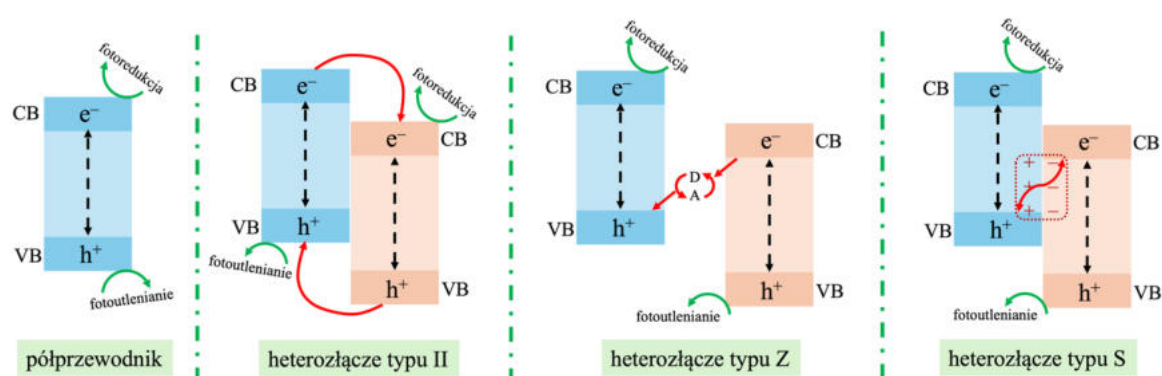
stosowanych reagentów eliminowanych wyróżnia się: metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), siarczyny ( $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ ), trietanolaminę (TEOA) oraz glicerol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ) [17–19].

W gronie fotokatalizatorów stosowanych najczęściej w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru, można wyróżnić trzy główne typy:

- 1) pojedynczy półprzewodnik: to podstawowy element większości systemów fotokatalitycznych. Aby mógł być zastosowany w fotokatalizie, musi posiadać odpowiednią szerokość pasma wzbronionego, właściwe pozycje pasm energetycznych, być stabilny chemicznie i fotochemicznie oraz posiadać rozwiniętą powierzchnię, na której zachodzi reakcja fotokatalityczna. Wadami pojedynczych materiałów półprzewodnikowych są zwykle: szybka rekombinacja nośników ładunku elektron-dziura, zbyt szeroka przerwa energetyczna oraz nieodpowiednie położenia krawędzi pasm energetycznych, przez co fotokatalizatory te wymagają dalszych modyfikacji w celu zwiększenia wydajności reakcji [20];
- 2) heterozłącze typu II: to układ dwóch półprzewodników o różnych położeniach krawędzi pasm przewodnictwa i walencyjnych. W trakcie procesu fotokatalitycznego, fotogenerowane elektrony zostają przeniesione z półprzewodnika o bardziej ujemnym potencjale pasma przewodnictwa do półprzewodnika o bardziej dodatnim potencjale CB. Z kolei fotogenerowane dziury ( $\text{h}^+$ ) migrują z półprzewodnika o bardziej dodatnim potencjale pasma walencyjnego do półprzewodnika o bardziej ujemnym potencjale VB. Tego typu migracje powodują efektywne rozdzielanie nośników ładunku elektron-dziura, a co za tym idzie – spowolnienie ich rekombinacji [21];
- 3) heterozłącze typu Z: to układ dwóch różnych półprzewodników dobranych w taki sposób, aby jeden z nich działał jako miejsce wydzielania wodoru, a drugi jako miejsce wydzielania tlenu. W układzie tym fotogenerowane elektrony jednego półprzewodnika rekombinują z dziurami drugiego półprzewodnika, dzięki czemu nośniki ładunku są efektywnie separowane. Konfiguracja fotokatalityczna schematu Z ma na celu przezwyciężenie ograniczeń wynikających z zastosowania pojedynczego półprzewodnika, szczególnie zbyt wąskiego zakresu absorpcji światła oraz niewystarczających potencjałów redoks [22];
- 4) heterozłącze typu S: to układ, w którym transfer ładunku pomiędzy dwoma półprzewodnikami wynika z obecności wewnętrznego pola elektrycznego. Innymi słowy, dwa półprzewodniki tworzą heterozłącze, w którym ze względu na różnice

w poziomach Fermiego, elektrony z półprzewodnika o wyższym poziomie migrują do półprzewodnika o niższym poziomie, aż do osiągnięcia równowagi, co prowadzi do powstania pola elektrycznego pomiędzy nimi. W trakcie procesu fotokatalitycznego, utworzone pole elektryczne sprzyja transferowi elektronów z pasma przewodnictwa półprzewodnika o słabszej zdolności redukcyjnej do pasma przewodnictwa drugiego półprzewodnika (o silniejszej zdolności redukcyjnej). Z kolei dziury z pasma walencyjnego półprzewodnika o słabszej zdolności utleniającej migrują poprzez pole elektryczne do pasma walencyjnego półprzewodnika o silniejszej zdolności utleniającej. Dzięki ukierunkowanemu przepływowi nośników ładunku, rekombinacja nośników ładunku elektron-dziura jest znacznie ograniczona, co prowadzi do wyższej wydajności fotokatalitycznej [23,24].

Rysunek 1 w schematyczny sposób przedstawia mechanizm reakcji fotokatalitycznej z zastosowaniem opisanych powyżej typów układów fotokatalitycznych.



**Rysunek 1.** Schematy mechanizmów fotokatalitycznych zachodzących w zależności od typu zastosowanego fotokatalizatora. CB – pasmo przewodnictwa, VB – pasmo walencyjne,  $e^-$  – elektron,  $h^+$  – dziura, A – akceptor elektronu, D – donator elektronu [20–24]

Główne właściwości fotokatalizatora, które są kluczowe dla jego wysokiej efektywności w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru to [25]:

- szerokość przerwy energetycznej: zbyt szeroka przerwa energetyczna powoduje, że fotokatalizator może absorbować jedynie promieniowanie ultrafioletowe, które stanowi niewielką część promieniowania słonecznego (około 5%), co ogranicza wykorzystanie energii słonecznej. Z kolei zbyt wąska przerwa energetyczna może spowodować, że potencjały pasm przewodnictwa i walencyjnego nie będą wystarczająco ujemne/dodatnie, aby skutecznie przeprowadzić reakcje redoks [26];
- położenie krawędzi pasma walencyjnego i przewodnictwa: fotokatalizatory stosowane w procesie generowania wodoru powinny charakteryzować się odpowiednim położeniem pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa. Dolna

granica pasma walencyjnego musi posiadać wyższą energię od potencjału redoks pary  $O_2/H_2O$  (1,23 V vs. NHE), co umożliwi efektywne utlenianie wody. Z kolei górna granica pasma przewodnictwa powinna posiadać energię niższą niż potencjał redukcji  $H^+/H_2$  (0 V vs. NHE), co warunkuje skuteczną redukcję protonów do cząsteczkowego wodoru [27];

- efektywność separacji nośników ładunku: zbyt szybka rekombinacja nośników ładunku elektron-dziura przyczynia się do znacznego obniżenia aktywności fotokatalitycznej materiału. Na separację ładunków wpływają m.in. właściwości krystaliczne, defekty strukturalne i modyfikacje powierzchniowe fotokatalizatora [28];
- stabilność chemiczna i odporność na fotokorozję: fotokatalizatory, które są podatne na fotokorozję w środowisku reakcji, zwykle posiadają krótką użyteczność i stabilność [29];
- powierzchnia właściwa: od wielkości powierzchni właściwej zależy ilość zaadsorbowanych reagentów, które biorą udział w reakcjach fotokatalitycznych [29].

W celu uzyskania wysokiej wydajności fotokatalitycznej, korzystne jest tworzenie struktur hybrydowych, składających się z określonej kombinacji materiałów, co pozwala precyzyjnie kontrolować właściwości fotokatalizatora. Wśród stosowanych w fotokatalizie struktur hybrydowych wyróżnić można: kompozyty tlenków metali z siarczkami metali [30–34], materiały kompozytowe typu rdzeń-otoczka [35–39], kowalencyjne struktury organiczne (COF) z kropkami kwantowymi [40–44], kropki kwantowe na nośnikach 2D [45–49], kompozyty trójskładnikowe [50–55], perowskity połączone ze szkieletem metaloorganicznym (MOF) [56–60], nanocząstki typu Janus [61–65].

W niniejszej pracy doktorskiej skoncentrowałam się na materiałach hybrydowych na bazie perowskitów otoczonych szkieletem metaloorganicznym oraz nanocząstkach typu Janus z powodu potencjalnej ilości kombinacji różnych materiałów, szerokich możliwości jakie dają tego typu struktury w reakcjach fotokatalitycznych (np. zwiększenie wydajności fotokatalitycznej i fotostabilności), oraz biorąc pod uwagę fakt, że nadal brakuje systematycznych badań w kierunku aktywności tych materiałów w procesie fotokatalitycznego generowania wodoru.

## 2.2. Zastosowanie materiałów hybrydowych na bazie perowskitów w fotokatalizie heterogenicznej

Perowskity to klasa materiałów o specyficznej strukturze krystalicznej i ogólnym wzorze chemicznym  $ABX_3$ , gdzie A jest zwykle jednowartościowym kationem nieorganicznym (np.  $Cs^+$ ,  $Rb^+$ ) lub organicznym (np. metyloamina, formamidyna), B jest zwykle kationem metalu dwuwartościowego (np.  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Ge^{2+}$ ), a X to zwykle anion tlenkowy, halogenkowy lub siarczkowy. W kontekście fotokatalizy największe zainteresowanie budzą perowskity halogenkowe (w których anionem są  $Cl^-$ ,  $Br^-$  lub  $I^-$ ) zawierające ołów lub cynę [66]. Charakteryzują się one możliwością absorpcji promieniowania widzialnego, wysoką wydajnością kwantową fotoluminescencji, zmniejszoną rekombinacją nośników ładunku elektron-dziura oraz regulowaną szerokością przerwy energetycznej [67].

Mimo wyżej wymienionych właściwości, perowskity halogenkowe wykazują niską stabilność, co stanowi ograniczenie utrudniające wykorzystanie ich potencjału w fotokatalizie [68,69]. Ponadto perowskity są podatne na degradację w obecności wilgoci, tlenu, światła i podwyższonej temperatury. Aby temu zapobiec, stosuje się enkapsulację perowskitów w materiałach porowatych, takich jak szkielety metaloorganiczne [70], tworzy się heterostruktury z innymi nanomateriałami [71–74], czy też modyfikuje powierzchnię perowskitów ligandami [75]. Dzięki tworzeniu struktur hybrydowych nie tylko poprawia się stabilność perowskitów, ale także zwiększa się efektywność rozdzielania nośników ładunku elektron-dziura oraz ilość miejsc adsorpcji na powierzchni struktury, w których mogą zachodzić reakcje fotokatalityczne – wynika to z większej powierzchni właściwej fotokatalizatora [76–79]. Nanomateriały na bazie perowskitów są szeroko stosowane w różnorodnych reakcjach fotokatalitycznych pod wpływem promieniowania z zakresu ultrafioletowego oraz widzialnego, takich jak: fotodegradacja zanieczyszczeń organicznych [57,74,80], fotokonwersja ditlenku węgla [71,81–84] czy też fotokatalityczne generowanie wodoru [56,73,85–87].

Wśród materiałów najczęściej łączonych z perowskitami wyróżnić można nanomateriały węglowe (grafen, tlenek grafenu i zredukowany tlenek grafenu) [85,88–91], tlenki i siarczki metali [74,80,87,92,93] oraz metale szlachetne [94–96]. Stosunkowo nowym podejściem do tworzenia stabilnych struktur o wysokiej aktywności fotokatalitycznej jest łączenie perowskitów ze szkieleciami metaloorganicznymi, które

dzięki swojej porowatości i krystalicznej strukturze mogą pełnić funkcję ochronnej matrycy dla perowskitów. Łączenie odbywa się zazwyczaj poprzez enkapsulację lub modyfikację powierzchni MOF-a ligandami, co wpływa na silniejsze oddziaływanie perowskitu z MOF-em. Otoczka z MOF-a może ograniczać mobilność jonów i halogenków, co przyczynia się do wyższej stabilności cząstek perowskitu. Z kolei interakcje między perowskitem a MOF-ami mogą sprzyjać efektywnemu transferowi i rozdzielaniu fotogenerowanych nośników ładunku elektron-dziura, minimalizując proces rekombinacji. Dzięki porowatej strukturze, MOF-y mogą przyczynić się także do zwiększenia adsorpcji reagentów, co także zwiększa ogólną wydajność reakcji fotokatalitycznej [97–99].

Jednym z aktualnych kierunków rozwoju w dziedzinie fotokatalizy jest stosowanie w reakcjach fotokatalitycznych nowych struktur hybrydowych zawierających perowskity. Przykłady przedstawione w Tabeli 1 wskazują, że najczęściej do zastosowań fotokatalitycznych stosuje się perowskity połączone z tlenkami (np.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ , tlenek grafenu), siarczkami (np.  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ ), grafitowym  $\text{C}_3\text{N}_4$ , a także coraz częściej pojawiają się doniesienia dotyczące połączeń perowskitów z MOF-ami (np. ZIF-8,  $\text{NH}_2$ -UiO-66, MOF-808, ZIF-67). Jednakże, materiały te najczęściej stosowane są w fotokatalitycznej degradacji leków pod wpływem promieniowania widzialnego. Ponadto struktury hybrydowe zawierające perowskity mogą być wykorzystywane także w procesach fotokonwersji  $\text{CO}_2$  pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis oraz Vis. Mimo obiecujących wyników, zarówno w procesie fotodegradacji związków organicznych jak i fotokonwersji  $\text{CO}_2$ , istnieje niewielka ilość opublikowanych badań na temat układów hybrydowych łączących perowskit z MOF-em, a szczególnie poprawy długoterminowej stabilności otrzymanych materiałów w środowisku reakcyjnym czy mechanizmu reakcji transferu ładunku na granicy perowskit-MOF, co podkreśla, że wciąż jest to temat wymagający dalszych systematycznych badań. Stosunkowo nowym kierunkiem badań jest również wykorzystanie układów hybrydowych typu perowskit-MOF w fotokatalitycznym generowaniu wodoru – dotychczasowe doniesienia wskazują, że materiały te znacznie zwiększają wydajność generowania wodoru w porównaniu z niemodyfikowanymi perowskitami [58]. Warto również zwrócić uwagę, iż większość tego typu struktur hybrydowych wymaga wieloetapowej syntezy z zastosowaniem różnych technik (np. kompozyt  $\text{CsPbBr}_3/\text{MOF-808}$  otrzymano z zastosowaniem metody strąceniowej w temperaturze pokojowej (w celu otrzymania  $\text{CsPbBr}_3$ ), metody solwotermalnej (w celu

otrzymania MOF-808) oraz techniki mielenia mechanochemicznego (w celu otrzymania kompozytu) [57]). Brakuje zatem także prostych, skalowalnych metod otrzymywania złożonych struktur zawierających perowskity.

**Tabela 1.** Struktury, metody otrzymywania i właściwości fotokatalityczne nanomateriałów hybrydowych na bazie perowskitów

Nr	Badany układ	Struktura	Preparatyka	Właściwości fotokatalityczne	Lit.
1	$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{TiO}_2$	Nanokryształy perowskitu $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ enkapsulowane w meziporowatej matrycy krystalicznej $\text{TiO}_2$	Perowskit $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ otrzymano metodą gorącego wstrzyknięcia (ang. <i>hot-injection</i> ), $\text{TiO}_2$ otrzymano metodą solwotermalną, a kompozyt $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{TiO}_2$ otrzymano poprzez metodę adsorpcji fizycznej podczas odparowywania rozpuszczalnika z mieszającej się zawiesiny oraz ogrzewania ( $T=200^\circ\text{C}$ ) otrzymanego produktu w atmosferze Ar	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczna degradacja antybiotyku (rifampicyny) <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> Symulacja promieniowania słonecznego przy użyciu filtra 1,5G AM, lampa Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> 92,83% po 80 min	[74]
2	$\text{MoS}_2@\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$	Nieregularne kryształy nanokompozytu	$\text{MoS}_2$ otrzymano metodą zol-żel, a kompozyt $\text{MoS}_2@\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ otrzymano metodą mikrofalową	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczna degradacja ibuprofenu <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> Zakres Vis <b>Efektywność procesu:</b> 96,77% po 3 godz.	[80]
3	$\text{CsPbBr}_3/\text{MOF-808}$	Sferyczne kryształy MOF-808 równomiernie pokryte perowskitem $\text{CsPbBr}_3$	$\text{CsPbBr}_3$ otrzymano metodą strącaniową w temperaturze pokojowej przy wykorzystaniu metylobenzenu, MOF-808 otrzymano metodą solwotermalną, a kompozyt $\text{CsPbBr}_3/\text{MOF-808}$ otrzymano poprzez mielenie mechanochemiczne bez użycia rozpuszczalników	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczna redukcja Cr(VI) oraz fotokatalityczna degradacja antybiotyków (ceftriaksonu i cefazydymu) <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> Zakres Vis, lampa Xe 500 W <b>Efektywność procesu:</b> Fotoredukcja Cr(VI): 92% po 120 min Fotodegradacja ceftriaksonu: 97% po 120 min Fotodegradacja cefazydymu: 87% po 120 min	[57]
4	$\text{CsPbBr}_3-\text{W}_{18}\text{O}_{49}$	Cząstki $\text{CsPbBr}_3$ w kształcie kubicznym pokryte nanorurkami $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$	$\text{CsPbBr}_3$ otrzymano metodą strącaniową w temperaturze pokojowej przy wykorzystaniu dimetylosulfotlenku (DMSO), a kompozyt $\text{CsPbBr}_3-\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ otrzymano <i>in situ</i> podczas syntezy solwotermalnej	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczne utlenianie alkoholu benzylowego do benzaldehydu <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> Symulacja promieniowania słonecznego przy użyciu filtra 1,5G AM, lampa Xe 150 W <b>Efektywność procesu:</b> 72% po 7 godz.	[93]
5	$\text{CsPbBr}_3@\text{MSNs}$	Nanokryształy $\text{CsPbBr}_3$ umieszczone w mezoporowatych nanocząstkach krzemionkowych (MSNs) o sferycznym kształcie	MSNs przygotowano przy użyciu techniki zol-żel, a kompozyt $\text{CsPbBr}_3@\text{MSNs}$ otrzymano poprzez krystalizację $\text{CsPbBr}_3$ <i>in situ</i> w porach MSNs	<b>Rodzaj procesu:</b> Polimeryzacja inicjowana fotokatalitycznie <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> $\lambda=460$ nm, 10 mW/cm <sup>2</sup> , LED <b>Efektywność procesu:</b> 84% konwersji po 24 godz.	[100]

6	CsPbBr <sub>3</sub> /MXene	Nanokryształy CsPbBr <sub>3</sub> umieszczone na węgliku tytanu (Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> - MXene) w kształcie nanopłatków	MXene otrzymano dwuetapową metodą polegającą na selektywnym trawieniu warstw glinu z fazy Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> oraz rozwarstwieniu przy użyciu sondy ultradźwiękowej. CsPbBr <sub>3</sub> /MXene wytworzono poprzez wzrost <i>in situ</i> nanokryształów CsPbBr <sub>3</sub> na węgliku tytanu	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczna redukcja CO <sub>2</sub> <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> Vis λ>420 nm, lampa Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> produkcja CO: 26,32 μmol·g <sup>-1</sup> ·godz. <sup>-1</sup> produkcja CH <sub>4</sub> : 7,25 μmol·g <sup>-1</sup> ·godz. <sup>-1</sup>	[82]
7	ZnBr <sub>2</sub> -CsPbBr <sub>3</sub>	Nanocząstki o kształcie kubicznym i wielkości ok. 15 nm	CsPbBr <sub>3</sub> otrzymano metodą gorącego wstrzyknięcia, a kompozyt ZnBr <sub>2</sub> -CsPbBr <sub>3</sub> otrzymano poprzez adsorpcję powierzchniową	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczna redukcja CO <sub>2</sub> <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> UV-Vis, 150 mW/cm <sup>2</sup> , lampa Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> produkcja CO: 57 μmol·g <sup>-1</sup> ·godz. <sup>-1</sup>	[83]
8	CsPbBr <sub>3</sub> /BIF-122-Co	CsPbBr <sub>3</sub> enkapsulowany w porach mikroporowatej struktury imidazolanu boru (BIF-122-Co)	BIF-122-Co otrzymano poprzez sieciovanie ligandów imidazolanowych boru i karboksylanu benzenu jonami metali w syntezie solwotermalnej. Kompozyt CsPbBr <sub>3</sub> /BIF-122-Co otrzymano poprzez enkapsulację CsPbBr <sub>3</sub> w porach BIF-122-Co metodą osadzania sekwenyjnego	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczna redukcja CO <sub>2</sub> <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> Vis λ>420 nm, lampa Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> produkcja CO: 15,23 μmol/g po 3 godz. produkcja CH <sub>4</sub> : 15,76 μmol/g po 3 godz.	[70]
9	ZnSe-CsSnCl <sub>3</sub>	Nanocząstki perowskitu CsSnCl <sub>3</sub> w kształcie kubicznym o średniej wielkości ok. 45 nm pokryte nanorurkami ZnSe	CsSnCl <sub>3</sub> otrzymano metodą gorącego wstrzyknięcia, ZnSe otrzymano podczas syntezy w wysokiej temperaturze i atmosferze gazu obojętnego (Ar), a ZnSe-CsSnCl <sub>3</sub> otrzymano poprzez poddanie mieszaniny ZnSe i CsSnCl <sub>3</sub> działaniu ultradźwięków	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczna redukcja CO <sub>2</sub> <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> λ>400 nm, 100 mW/cm <sup>2</sup> , lampa Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> produkcja CO: 53,96 μmol·g <sup>-1</sup> ·godz. <sup>-1</sup> produkcja CH <sub>4</sub> : 2,55 μmol·g <sup>-1</sup> ·godz. <sup>-1</sup>	[71]
10	CsPbBr <sub>3</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Kryształy perowskitu CsPbBr <sub>3</sub> w kształcie kubicznym otoczone grafitowym C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) w kształcie nanopasków	CsPbBr <sub>3</sub> otrzymano metodą strącenia w temperaturze pokojowej przy wykorzystaniu dimetylosulfotlenku (DMSO), a kompozyt CsPbBr <sub>3</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> otrzymano podczas polimeryzacji <i>in situ</i> w trakcie syntezy solwotermalnej	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczna redukcja CO <sub>2</sub> <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> Vis λ>420 nm, lampa Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> produkcja CO: 28,5 μmol·g <sup>-1</sup> ·godz. <sup>-1</sup>	[101]
11	CsPbBr <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Nanocząstki w kształcie kubicznym o wielkości poniżej 15 nm	CsPbBr <sub>3</sub> otrzymano metodą gorącego wstrzyknięcia, a następnie zmodyfikowano jego powierzchnię jonami SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> poprzez wprowadzenie prekursora (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczna redukcja CO <sub>2</sub> <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> λ>400 nm, 100 mW/cm <sup>2</sup> , lampa Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> produkcja CO i CH <sub>4</sub> : 56 μmol·g <sup>-1</sup> ·godz. <sup>-1</sup>	[84]

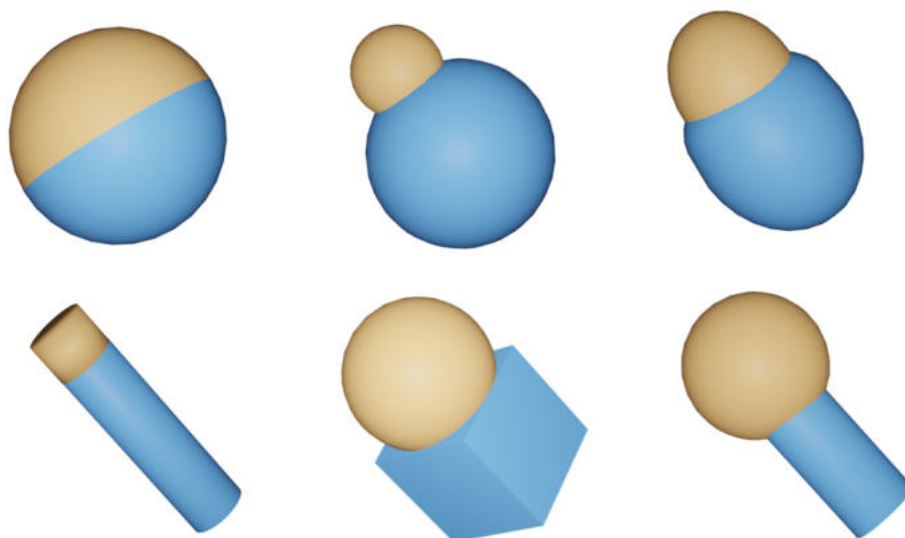
12	CsPbBr <sub>3</sub> -SOBr <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Grafitowy C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) w kształcie nanopyłek o powierzchni równomiernie pokrytej nanokrystalami CsPbBr <sub>3</sub> w kształcie kubicznym oraz bromkiem tytanu (SOBr <sub>2</sub> )	CsPbBr <sub>3</sub> otrzymano metodą gorącego wstrzyknięcia, a następnie zmodyfikowano jego powierzchnię poprzez dodanie SOBr <sub>2</sub> do roztworu octanu etylu zawierającego CsPbBr <sub>3</sub> , g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> otrzymano poprzez ogrzewanie, mielenie i utlenianie termiczne, a kompozyt CsPbBr <sub>3</sub> -SOBr <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> otrzymano poprzez sonifikację mieszaniny składników w octanie etylu	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczna redukcja CO <sub>2</sub> <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> UV-Vis, 100 mW/cm <sup>2</sup> , lampa Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> produkcja CO i CH <sub>4</sub> : 190 μmol·g <sup>-1</sup> ·godz. <sup>-1</sup>	[81]
13	CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> /CsPbBr <sub>3</sub>	CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> w kształcie nanopyłek pokryty nanocząstkami CsPbBr <sub>3</sub> w kształcie kubicznym	CsPbBr <sub>3</sub> otrzymano metodą gorącego wstrzyknięcia, CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> wytworzono prostą metodą refluksu w niskiej temperaturze, a kompozyt CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> /CsPbBr <sub>3</sub> otrzymano metodą adsorpcji fizycznej	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczna redukcja CO <sub>2</sub> <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> Vis λ>420 nm, lampa Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> produkcja CO: ~ 10 μmol·g <sup>-1</sup> ·godz. <sup>-1</sup>	[102]
14	Cs <sub>2</sub> AgInCl <sub>6</sub> @Ag	Kropki kwantowe Cs <sub>2</sub> AgInCl <sub>6</sub> w kształcie kubicznym o wielkości ok 11,5 nm pokryte nanocząstkami Ag	Kompozyt Cs <sub>2</sub> AgInCl <sub>6</sub> @Ag otrzymano metodą gorącego wstrzyknięcia	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczna redukcja CO <sub>2</sub> <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> UV-Vis, lampa Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> produkcja CO: 26,4 μmol·g <sup>-1</sup> po 3 godz. produkcja CH <sub>4</sub> : 28,9 μmol·g <sup>-1</sup> po 3 godz.	[94]
15	CsPbBr <sub>3</sub> @ZIF-8	Kropki kwantowe perowskitu CsPbBr <sub>3</sub> o wielkości poniżej 10 nm otoczone MOF-em ZIF-8	CsPbBr <sub>3</sub> otrzymano metodą strącenia w temperaturze pokojowej przy wykorzystaniu metylobenzenu, a kompozyt otrzymano poprzez mieszanie przez 1 godz. w octanie etylu otrzymanego perowskitu z prekursorami ZIF-8	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczna redukcja CO <sub>2</sub> <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> Symulacja promieniowania słonecznego przy użyciu filtra 1,5G AM, 150 mW/cm <sup>2</sup> , lampa Xe 100 W <b>Efektywność procesu:</b> 15,498 μmol·g <sup>-1</sup> ·godz. <sup>-1</sup>	[59]
16	CsPbBr <sub>3</sub> @ZIF-67	Kropki kwantowe perowskitu CsPbBr <sub>3</sub> o wielkości poniżej 10 nm otoczone MOF-em ZIF-67	CsPbBr <sub>3</sub> otrzymano metodą strącenia w temperaturze pokojowej przy wykorzystaniu metylobenzenu, a kompozyt otrzymano poprzez mieszanie przez 1 godz. w octanie etylu otrzymanych kropek kwantowych perowskitu z prekursorami ZIF-67	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczna redukcja CO <sub>2</sub> <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> Symulacja promieniowania słonecznego przy użyciu filtra 1,5G AM, 150 mW/cm <sup>2</sup> , lampa Xe 100 W <b>Efektywność procesu:</b> 29,630 μmol·g <sup>-1</sup> ·godz. <sup>-1</sup>	[59]
17	CsPbBr <sub>3</sub> @ZIF-8	Nieregularne struktury o średniej wielkości ~5 nm	CsPbBr <sub>3</sub> @ZIF-8 przygotowano metodą mielenia mechanicznego, w której CsBr, PbBr <sub>2</sub> , ZnO i 2-metyloimidazol zmieszano za pomocą młyna kulowego	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczne generowanie wodoru <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> UV-Vis, lampa Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> 19,63 μmol/g po 2,5 godz.	[58]

18	$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{MoS}_2$	Kryształy perowskitu $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ w kształcie oktaedrycznym pokryte nanocząstkami $\text{MoS}_2$ w kształcie kwiatów	$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ zsyntetyzowano metodą opartą na roztworze prekursorów rozpuszczonych w HBr ( $T=110^\circ\text{C}$ , $t=2$ godz.), $\text{MoS}_2$ otrzymano metodą hydrotermalną, a kompozyt $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{MoS}_2$ otrzymano metodą rozpuszczania i rekryształizacji	Fotokatalityczne generowanie wodoru <b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczne generowanie wodoru <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> $V_{\text{vis}} \lambda \geq 420$ nm, 300 mW/cm <sup>2</sup> , lampka Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> 87,5 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{godz.}^{-1}$	[92]
19	$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{N-C}$	Nieregularne kryształy o chropowatej powierzchni składające się z nanocząstek perowskitu $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ oraz węgla domieszkowanego azotem (N-C)	N-C zsyntetyzowano poprzez reakcję hydrotermalną i kalcynację, a kompozyt $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{N-C}$ otrzymano poprzez wzrost <i>in situ</i> nanocząstek perowskitu na powierzchni N-C	Fotokatalityczne generowanie wodoru <b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczne generowanie wodoru <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> $V_{\text{vis}} \lambda \geq 420$ nm, 100 mW/cm <sup>2</sup> , lampka Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> 380 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{godz.}^{-1}$	[86]
20	$\text{LaCoO}_3/\text{P-g-C}_3\text{N}_4$	Grafitowy $\text{C}_3\text{N}_4$ (P-g- $\text{C}_3\text{N}_4$ ) w kształcie pustych nanorurek, pokryty kryształami perowskitu $\text{LaCoO}_3$ o romboedrycznym, zdeformowanym kształcie	$\text{LaCoO}_3$ otrzymano poprzez połączenie syntezy hydrotermalnej i współstrącania, P-g- $\text{C}_3\text{N}_4$ otrzymano poprzez polimeryzację termiczną mocznika i melaminy, a kompozyt $\text{LaCoO}_3/\text{P-g-C}_3\text{N}_4$ otrzymano metodą impregnacji na mokro	Fotokatalityczne generowanie wodoru <b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczne generowanie wodoru <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> $V_{\text{vis}} \lambda \geq 420$ nm, 20 mW/cm <sup>2</sup> , lampka Xe 35 W <b>Efektywność procesu:</b> 70 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{godz.}^{-1}$	[73]
21	$\text{CsPbBr}_3: \text{Zn}^{2+}$	Nanokryształy w kształcie sferycznym	Nanokryształy otrzymano metodą topienia i hartowania w wysokiej temperaturze	Fotokatalityczne generowanie wodoru <b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczne generowanie wodoru <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> UV-Vis, 100 mW/cm <sup>2</sup> , lampka Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> $\sim 127 \mu\text{mol/g po 10 godz.}$	[103]
22	$\text{CsPbBr}_3/\text{GO}$	Tłenek grafenu (GO) w kształcie nanopłytek, pokryty kryształami $\text{CsPbBr}_3$ w kształcie sferycznym, o wielkości $\sim 300$ nm	Kompozyt $\text{CsPbBr}_3/\text{GO}$ otrzymano metodą strącenia w temperaturze pokojowej przy wykorzystaniu metylobenzenu	Fotokatalityczne generowanie wodoru <b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczne generowanie wodoru <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> $\lambda > 400$ nm, lampka Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> 92 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{godz.}^{-1}$	[91]
23	$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{RGO}$	Duże kryształy (o wielkości kilku $\mu\text{m}$ ) o nieregularnym kształcie	$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ zsyntetyzowano metodą opartą na roztworze prekursorów rozpuszczonych w HBr ( $T=110^\circ\text{C}$ , $t=2$ godz.), a kompozyt $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{RGO}$ przygotowano metodą fotoredukcji	Fotokatalityczne generowanie wodoru <b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczne generowanie wodoru <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> $V_{\text{vis}} \lambda \geq 420$ nm, lampka Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> 489 $\mu\text{mol/g po 10 godz.}$	[85]

24	$Cs_3Bi_2I_9@UiO-67$	Kropki kwantowe perowskitu $Cs_3Bi_2I_9$ (o wielkości ~ 2,44 nm) umieszczone w porach cząstek UiO-67 w kształcie oktaedrycznym	$Cs_3Bi_2I_9$ otrzymano podczas syntezy w roztworze kwasu HI w temp. 130°C, UiO-67 otrzymano podczas 24-godzinnej syntezy w roztworze DMF i kwasu octowego i temp. 120°C. Kompozyt $Cs_3Bi_2I_9@UiO-67$ otrzymano metodą rekryystalizacji przy zastosowaniu metanolu	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczne generowanie wodoru <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> $\lambda \geq 400$ nm, lampa Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> 6,11 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{godz.}^{-1}$	[60]
25	$Cs_3Bi_2I_9@UiO-66$	Kropki kwantowe perowskitu $Cs_3Bi_2I_9$ (o wielkości ~ 2,44 nm) umieszczone w porach cząstek UiO-66 w kształcie oktaedrycznym	$Cs_3Bi_2I_9$ otrzymano podczas syntezy w roztworze kwasu HI w temp. 130°C, UiO-66 otrzymano podczas 24-godzinnej syntezy w roztworze DMF, wody i kwasu octowego i temp. 120°C. Kompozyt $Cs_3Bi_2I_9@UiO-66$ otrzymano metodą rekryystalizacji przy zastosowaniu metanolu	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczne generowanie wodoru <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> $\lambda \geq 400$ nm, lampa Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> 9,16 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{godz.}^{-1}$	[60]
26	$Cs_3Bi_2I_9@NH_2-UiO-66$	Kropki kwantowe perowskitu $Cs_3Bi_2I_9$ (o wielkości ~ 2,44 nm) umieszczone w porach cząstek $NH_2-UiO-66$ w kształcie oktaedrycznym	$Cs_3Bi_2I_9$ otrzymano podczas syntezy w roztworze kwasu HI w temp. 130°C, $NH_2-UiO-66$ otrzymano podczas 24-godzinnej syntezy w roztworze DMF, wody i kwasu octowego i temp. 120°C. Kompozyt $Cs_3Bi_2I_9@NH_2-UiO-66$ otrzymano metodą rekryystalizacji przy zastosowaniu metanolu	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczne generowanie wodoru <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> $\lambda \geq 400$ nm, lampa Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> 32,21 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{godz.}^{-1}$	[60]
27	$Cs(Pb: Pt)Br_3/Ni-MOF$	Ni-MOF w kształcie dwuwymiarowych nanoplatek, pokryty kropkami kwantowymi $Cs(Pb: Pt)Br_3$	Kropki kwantowe modyfikowanego perowskitu $Cs(Pb: Pt)Br_3$ otrzymano metodą gorącego wstrzyknięcia z dodatkiem prekursora platyny, Ni-MOF otrzymano metodą solwotermalną, a kompozyt $Cs(Pb: Pt)Br_3/Ni-MOF$ otrzymano poprzez mieszanie składników przez 24 godz. w temp. pokojowej w roztworze octanu etylu i heksanu	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczne generowanie wodoru <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> Vis $\lambda > 420$ nm, lampa Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> 153,6 $\mu\text{mol/godz.}$ przy użyciu 50 mg fotokatalizatora	[56]
28	$CsPbBr_3@TiO_2$	Nanokryształy $CsPbBr_3$ w kształcie kubicznym pokryte porowatą warstwą $TiO_2$	$CsPbBr_3$ otrzymano metodą gorącego wstrzyknięcia, kompozyt $CsPbBr_3@TiO_2$ otrzymano metodą zól-żel	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczne generowanie wodoru <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> UV-Vis, lampa Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> ~25 $\mu\text{mol/g}$ po 3 godz.	[87]
29	$CsPbBr_{1,95}I_{1,05}@TiO_2$	Nanokryształy $CsPbBr_{1,95}I_{1,05}$ w kształcie kubicznym pokryte porowatą warstwą $TiO_2$	$CsPbBr_3$ otrzymano metodą gorącego wstrzyknięcia, następnie przeprowadzono wymianę jonową dla uzyskania $CsPbBr_{1,95}I_{1,05}$ , a kompozyt $CsPbBr_{1,95}I_{1,05}@TiO_2$ otrzymano metodą zól-żel	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczne generowanie wodoru <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> UV-Vis, lampa Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> ~250 $\mu\text{mol/g}$ po 3 godz.	[87]

### 2.3. Zastosowanie nanocząstek typu Janus w fotokatalizie heterogenicznej

Nanocząstki typu Janus to grupa nanomateriałów o powierzchni charakteryzującej się dwoma (lub więcej) typami właściwości fizycznych [104]. Mogą być zbudowane z np. dwóch różnych półprzewodników [62,64,105–107], półprzewodnika i metalu [61,63,108–110], dwóch różnych metali [111–113], a także z cząstek związków organicznych [114–116]. Rysunek 2 przedstawia przykładowe kształty cząstek typu Janus.



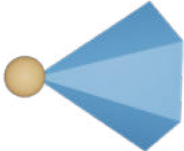
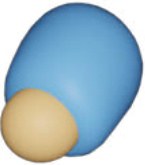

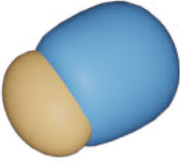
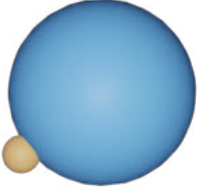
**Rysunek 2.** Przykładowe struktury cząstek typu Janus



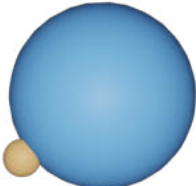
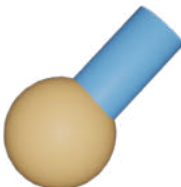
Struktury typu Janus stanowią szczególną klasę nanomateriałów fotokatalitycznych – dzięki kontrolowanej asymetrii cząstki zapewniony jest bardziej korzystny rozdział fotogenerowanych ładunków ( $e^-$  i  $h^+$ ) co wpływa bezpośrednio na spowolnienie procesu rekombinacji, w związku z czym struktury te mogą wykazywać znacznie wyższą wydajność w reakcjach fotokatalitycznych w porównaniu do konwencjonalnych nanomateriałów [116,117].


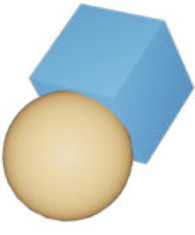
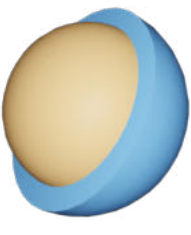

Badania dowodzą, że nanocząstki typu Janus są stosowane w fotokatalitycznej degradacji związków organicznych [63,64,105,110,118], a także coraz częściej są stosowane w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru [61,65,106,119,120] oraz w fotokonwersji dwutlenku węgla [62,113]. Tabela 2 przedstawia zestawienie nanocząstek typu Janus o różnych strukturach stosowanych w procesach fotokatalitycznych. Warto zauważyć, że najczęściej stosowanymi w dziedzinie fotokatalizy strukturami typu Janus są układy składające się z metalu szlachetnego (głównie złota) i półprzewodnika szerokopasmowego ( $\text{TiO}_2$  lub  $\text{ZnO}$ ). Nanocząstki typu

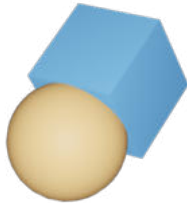

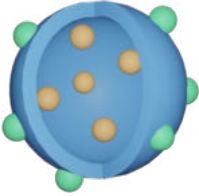
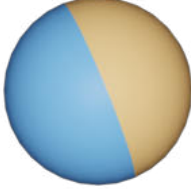
Janus zbudowane z dwóch różnych metali mogą być wykorzystywane jako ko-katalizatory w reakcjach fotokatalitycznych, działając jako pułapka elektronowa i spowalniając rekombinację fotogenerowanych par elektron-dziura. Jednak do tej pory opublikowano tylko dwie prace naukowe dotyczące zastosowania bimetalicznych cząstek typu Janus jako ko-katalizatory w fotokatalizie – cząstki Pd-Au zastosowano w fotokonwersji CO<sub>2</sub> do CH<sub>4</sub> przy zastosowaniu TiO<sub>2</sub> jako głównego fotokatalizatora [113], a strukturę typu Janus AuNi osadzoną na powierzchni grafitowego azotku węgla zastosowano w fotogenerowaniu wodoru [121]. Ponadto dotychczasowe badania wykazały, że morfologia nanocząstek bimetalicznego ko-katalizatora jest kluczowym czynnikiem wpływającym na ich aktywność fotokatalityczną w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru [122,123]. Na przykład bimetaliczny ko-katalizator o strukturze typu Janus zbudowany z Au oraz Ni wykazał wydajność 36 mmol·g<sup>-1</sup>·godz.<sup>-1</sup>, a ko-katalizator typu rdzeń-otoczka o tym samym składzie wykazał niższą aktywność - 23,4 mmol·g<sup>-1</sup>·godz.<sup>-1</sup> [121], dlatego istotne jest odpowiednie dobranie warunków syntezy tych nanomateriałów, umożliwiające kontrolę ich kształtu i wielkości. Można zatem stwierdzić, że nanocząstki typu Janus posiadają potencjał do zastosowań fotokatalitycznych, ale są głównie stosowane do fotoredukcji zanieczyszczeń organicznych i nadal brakuje dalszych systematycznych badań, które w szczególowy sposób wyjaśniałyby mechanizmy zachodzących reakcji fotokatalitycznych z uwzględnieniem wpływu wielkości cząstki metalicznej w strukturze typu Janus. Ponadto istotne jest odpowiednie dobranie warunków syntezy tych nanomateriałów, umożliwiające kontrolę ich struktury, co może przekładać się na wydajność fotokatalityczną.

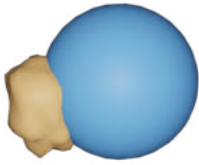

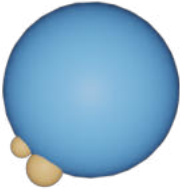
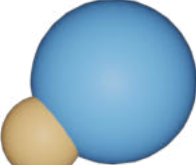
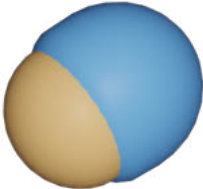
Tabela 2. Struktury, metody otrzymywania i właściwości fotokatalityczne nanomateriałów hybrydowych typu Janus

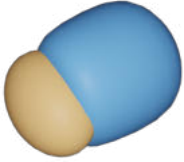
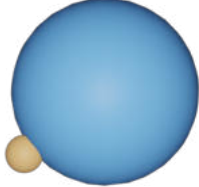
Nr	Badany układ	Wizualizacja struktury	Preparatyka	Właściwości fotokatalityczne	Lit.
1	Au/ZnO		Nanocząstki ZnO w kształcie piramid otrzymano metodą solwotermalną, a nanocząstki Au w kształcie sferycznym osadzono na powierzchni ZnO z zastosowaniem promieniowania UV	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczna degradacja oranżu metylowego <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> UV, lampa Hg 125 W <b>Efektywność procesu:</b> 95% po 90 min	[110]
2	Ag-Ag <sub>2</sub> S		Ag-Ag <sub>2</sub> S JNPs otrzymano prostą metodą opartą na kontrolowanym rozkładzie termicznym (T=180°C, t=30 min, w atmosferze N <sub>2</sub> ) prekursora (dietyloditiokarbaminianu srebra) w gorącej oleioamini	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczna degradacja oranżu metylowego przy sprężeniu JNPs z P25 TiO <sub>2</sub> <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> UV-Vis, lampa Xe 500 W <b>Efektywność procesu:</b> 100% po 40 min	[118]
3	Au-ZnO		Au-ZnO JNPs otrzymano w procesie zarodkowania	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczna degradacja rodaminu B <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> UV-Vis, lampa Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> 100% po 10 min	[63]
4	Ag <sub>2</sub> O/Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		Ag <sub>2</sub> O/Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> JNPs otrzymano poprzez wymianę jonową z zastosowaniem refluksu (T=80°C, t=6 godz.)	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczna degradacja rodaminu B oraz 4-chlorofenolu <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> Vis, lampa halogenowa 300 W <b>Efektywność procesu:</b> Rodamina B: 99% po 60 min 4-chlorofenol: ~90% po 180 min	[64]
5	Au/TiO <sub>2</sub>		Do otrzymania struktur zastosowano tetractanolan tytanu(IV) zawierający 33-35% TiO <sub>2</sub> . Cząstki HAuCl <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> przygotowano metodą zol-żel, następnie przeprowadzono redukcję chemiczną <i>in situ</i> w celu utworzenia nanocząstek Au NPs na powierzchni TiO <sub>2</sub>	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczna degradacja rodaminu B <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> Vis (λ>400 nm), lampa metalo-halogenowa 500 W <b>Efektywność procesu:</b> C/C <sub>0</sub> = 0,1 po 1 godz.	[124]

6	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$		$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ JNPs otrzymano metodą elektrodepozycji, z zastosowaniem roztworów prekursorów ( $\text{TiO}_2$ i $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) i z kontrolowanym odparowywaniem rozpuszczalników	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczna degradacja rodaminu B <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> Vis ( $\lambda > 400$ nm), lampa Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> $C/C_0 \approx 0,3$ po 180 min	[125]
7	Au-TiO <sub>2</sub>		Nanocząstki Au-TiO <sub>2</sub> otrzymano metodą niskotemperaturową, wykorzystując kontrolowaną hydrolizę diizopropoksydu bis(acetyloacetonianu) tytanu w obecności nanostruktur Au (otrzymanych metodą zarodkowania)	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczna degradacja błękitu metylenowego i karbendazyimu <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> UV (365 nm) oraz Vis ( $\lambda > 420$ nm) <b>Efektywność procesu:</b> Błękit metylenowy: 94% (240 min, UV), 98% (180 min, Vis) Karbendazyim: 94% (240 min, UV), 98% (165 min, Vis)	[126]
8	Au-TiO <sub>2</sub>		Au-TiO <sub>2</sub> JNPs otrzymano poprzez kilkietapową syntezę obejmującą: - utworzenie roztworu micelnego zawierającego jony Au z blokowymi kopolimerami PS-b-PEO w metylobenzenie; - mieszanie roztworu micelnego Au z roztworem prekursora zol-żel; prekursor tytanu włącza się do domen PEO/HAuCl <sub>4</sub> ; - przygotowanie monowarstwowego filmu hybrydowego na podłożu krzemowym; - usunięcie szablonu blokowego kopolimeru i rozdział faz Au i TiO <sub>2</sub> powodujący powstanie struktur Au-TiO <sub>2</sub>	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczna degradacja błękitu metylenowego <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> UV (254 nm) <b>Efektywność procesu:</b> 48% po 400 min	[127]
9	TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>		Nanocząstki TiO <sub>2</sub> w kształcie sferycznym otrzymano metodą solwotermalną, a strukturę TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> otrzymano metodą zol-żel oraz z zastosowaniem chemicznej modyfikacji	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczna degradacja błękitu metylenowego <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> UV (254 nm), lampa 300 W <b>Efektywność procesu:</b> 100% po 50 min	[105]

10	Au-ZnO		ZnO w kształcie nanoprętów otrzymano metodą hydrotermalną, a następnie napyłono na nich cienką warstwę Au za pomocą napyłarki jonowej	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczna degradacja tetracykliny <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> UV, lampa LED 10 W <b>Efektywność procesu:</b> 92,5% po 30 minutach	[128]
11	Au/(C-TiO <sub>2</sub> )		Matrycę nanocząstek Ag w kształcie kubicznym otrzymano metodą polioliową z zastosowaniem glikolu etylenowego. Nanocząstki Au w kształcie kubicznym przygotowano w reakcji wymiany galwanicznej z zastosowaniem matrycy Ag. Au/(C-TiO <sub>2</sub> ) otrzymano poprzez metodę mikroemulsyjną oraz następujące po niej odparowanie rozpuszczalnika	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczne utlenianie propan-2-olu do propan-2-onu <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> Vis ( $\lambda = 480-910$ nm), filtry: Y50+R900, lampa Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> 6,3 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{godz.}^{-1}$	[129]
12	Au/CeO <sub>2</sub>		Nanocząstki Au w kształcie sferycznym otrzymano metodą zarodkowania i wzrostu nanocząstek przy zastosowaniu bromku heksadecylo(trimetylo)amoniowego (CTAB) jako stabilizatora, następnie utworzono powłokę z SiO <sub>2</sub> na połowie cząstki Au poprzez koordynację ligandów z zastosowaniem ortokrzemianu tetraetylu (TEOS). Przeprowadzono adsorpcję prekursora CeO <sub>2</sub> (uwodnionego octanu ceru(III)) na nieosłoniętej części cząstki Au oraz reakcję autoutleniania, która spowodowała utworzenie CeO <sub>2</sub> , po czym usunięto powłokę SiO <sub>2</sub> w temp. 90°C, przez 40 min, bez dodatku dodatkowych reagentów	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczne generowanie amoniaku <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> Vis (420-780 nm), 300 mW/cm <sup>2</sup> , lampa Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> 52,7 $\pm$ 9,0 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{godz.}^{-1}$	[109]
13	ZnO/ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		ZnO/ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> JNPs otrzymano poprzez elektroprzędzenie, osadzanie (z zastosowaniem urządzenia do osadzania warstwy atomowej) i kalcyzację (T=500°C, t=1 godz.)	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczna redukcja CO <sub>2</sub> w fazie gazowo-stalej <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> UV-Vis, filtr 1,5G AM, lampa Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> Produkcja C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH: 4,99 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{godz.}^{-1}$ Produkcja CH <sub>4</sub> : 2,65 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{godz.}^{-1}$ Produkcja CO: 0,86 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{godz.}^{-1}$	[62]

14	Pd-Au		Nanocząstki Pd otrzymano na powierzchni TiO <sub>2</sub> w kształcie nanopłytek (głównego fotokatalizatora) poprzez reakcję w roztworze wodnym kwasu askorbinowego i KBr w temp. 80°C z zastosowaniem prekursora Pd (K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> ). W drugim etapie syntezy nastąpił wzrost nanocząstki Au na powierzchni Pd poprzez 12-godzinną reakcję w temperaturze 25°C, bez dostępu światła, w mieszaninie wody z etanolem i z zastosowaniem prekursora Au (HAuCl <sub>4</sub> )	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczna redukcja CO <sub>2</sub> do CH <sub>4</sub> przy zastosowaniu JNPs jako ko-katalizatora <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> UV ( $\lambda < 420$ nm), 2,7 mW/cm <sup>2</sup> , lampa Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> 48,2 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{godz.}^{-1}$	[113]
15	Cd-Cu <sub>2-x</sub> S/CuInS <sub>2</sub>		Cd-Cu <sub>2-x</sub> S/CuInS <sub>2</sub> otrzymano stosując metodę zarodkowania i wzrostu nanocząstek oraz domieszkowanie jonowe poprzez wymianę kationów	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczne generowanie wodoru <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> Symulacja promieniowania słonecznego, 100 mW/cm <sup>2</sup> , lampa Xe 500 W <b>Efektywność procesu:</b> 1265,7 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{godz.}^{-1}$	[106]
16	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HCNS/Pt		Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HCNS/Pt JNPs otrzymano w wyniku wieloetapowej syntezy obejmującej: - przygotowanie cząstek SiO <sub>2</sub> /Pt/SiO <sub>2</sub> w kształcie sferycznym jako matrycy do kolejnego etapu syntezy; - kondensację cyjanamidu w 550°C przy zastosowaniu matrycy krzemionkowej; - usunięcie matrycy krzemionkowej; - osadzenie nanocząstek Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> na zewnętrznej powierzchni HCNS/Pt poprzez zdyspergowanie składników w metanolu i suszenie w kąpieli olejowej, a następnie ponowne suszenie w suszarce w temp. 150°C	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczne generowanie wodoru i tlenu z wody, bez reagenta eliminowanego <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> UV ( $\lambda > 300$ nm), lampa Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> Produkcja H <sub>2</sub> : 3,1 $\mu\text{mol}/\text{godz.}$ przy użyciu 20 mg fotokatalizatora Produkcja O <sub>2</sub> : 1,5 $\mu\text{mol}/\text{godz.}$ przy użyciu 20 mg fotokatalizatora	[130]
17	Cu <sub>1,94</sub> S-ZnS		Nanocząstki Cu <sub>1,94</sub> S w kształcie sferycznym otrzymano metodą rozkładu termicznego w temp. 205°C, a Cu <sub>1,94</sub> S-ZnS otrzymano podczas reakcji wymiany kationów ograniczonej stechiometrycznie	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczne generowanie wodoru <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> Symulacja promieniowania słonecznego przy użyciu filtra 1,5G AM, 100 mW/cm <sup>2</sup> , lampa Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> 0,918 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{godz.}^{-1}$	[107]

18	CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>		CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> JNPs otrzymano metodą współelektrodepozycji	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczne generowanie wodoru <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> Symulacja promieniowania słonecznego, lampa Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> 1185 μmol·g <sup>-1</sup> ·godz. <sup>-1</sup>	[131]
19	γ-MnS/Cu <sub>7</sub> S <sub>4</sub>		Nanokryształy Cu <sub>7</sub> S <sub>4</sub> otrzymano zmodyfikowaną metodą gorącego wstrzyknięcia, a γ-MnS/Cu <sub>7</sub> S <sub>4</sub> JNPs otrzymano poprzez wymianę kationów	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczne generowanie wodoru <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> UV-Vis, 100 mW/cm <sup>2</sup> , lampa Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> 718 μmol·g <sup>-1</sup> ·godz. <sup>-1</sup>	[132]
20	Au-TiO <sub>2</sub>		Nanocząstki Au otrzymano poprzez zarodkowanie i kontrolowany wzrost nanocząstek oraz funkcjonalizację powierzchni poli(iminoetylenem). Au-TiO <sub>2</sub> JNPs otrzymano poprzez kontrolowaną hydrolizę prekursora TiO <sub>2</sub> (bis(acetyloacetonian) diizopropanolan tytanu(IV)) w obecności nanocząstek Au	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczne generowanie wodoru <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> Vis-NIR (λ>420 nm), lampa Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> ~115 ml·mg <sub>Au</sub> <sup>-1</sup> po 8 godz.	[120]
21	Au-TiO <sub>2</sub>		Nanocząstki Au otrzymano metodą redukcji chemicznej z zastosowaniem 2-hydroksypropano-1,2,3-trikarboksylian trisodu (cytrynianu sodu) jako reduktora, a Au-TiO <sub>2</sub> JNPs otrzymano poprzez energiczne wytrąsanie mieszaniny Au NPs z prekursorem TiO <sub>2</sub> (diizopropoksydem tytanu bis(acetyloacetonianu)) w temperaturze pokojowej przez 20 godz.	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczne generowanie wodoru <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> Vis (λ>400 nm), lampa wolframowa 500 W <b>Efektywność procesu:</b> 170 ml wyprodukowanego H <sub>2</sub> po 3 godz. przy zastosowaniu 45 mg fotokatalizatora	[119]
22	Au/CdSe		Nanocząstki Au stabilizowane CTAB zsyntezowano w temperaturze pokojowej metodą zarodkowania i wzrostu nanocząstek. Następnie otrzymano strukturę bimetaliczną Au-Ag poprzez osadzenie Ag na nanocząstkach Au w temp. 30°C. Nanocząstki Au-Ag poddano reakcji obejmującej selenizację, wymianę kationów z Cd <sup>2+</sup> i selektywny wzrost CdSe, w wyniku czego otrzymano Au/CdSe JNPs	<b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczne generowanie wodoru <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> Vis (λ>420 nm), lampa Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> ~105 μmol/g po 4 godz.	[61]

23	AuNi		<p>AuNi JNPs otrzymano poprzez syntezę w wysokiej temperaturze w środowisku cis-9-oktadecen-1-aminy – najpierw nastąpiła redukcja jonów <math>\text{Au}^{3+}</math> do cząstek Au w temp. 120°C oraz w obecności prekursora Ni (bis(2,4-pentanedionato)niklu(II)), a następnie po podniesieniu temperatury reakcji do 185°C oraz wprowadzeniu trioktylofosfiny rozpoczęł się proces zarodkowania i wzrostu cząstek Ni na powierzchni cząstek Au</p>	<p><b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczne generowanie wodoru przy zastosowaniu JNPs jako ko-katalizatora <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> <math>V_{\text{is}}</math> (<math>\lambda &gt; 420</math> nm), 250 mW/cm<sup>2</sup>, lampa Xe 300 W <b>Efektywność procesu:</b> 36 mmol·g<sup>-1</sup>·godz.<sup>-1</sup></p>	[121]
24	Ag-MoO <sub>x</sub> S <sub>y</sub>		<p>MoO<sub>x</sub>S<sub>y</sub> otrzymano metodą hydrotermalną, a Ag-MoO<sub>x</sub>S<sub>y</sub> JNPs otrzymano poprzez redukcję chemiczną Ag na powierzchni MoO<sub>x</sub>S<sub>y</sub> w łagodnych warunkach (T=30-40°C, t=1 godz.)</p>	<p><b>Rodzaj procesu:</b> Fotokatalityczne generowanie wodoru przy zastosowaniu JNPs jako ko-katalizatora <b>Zakres i źródło promieniowania:</b> <math>V_{\text{is}}</math> (<math>\lambda &gt; 420</math> nm), lampa Xe 1000 W <b>Efektywność procesu:</b> 71,89 μmol·g<sup>-1</sup>·godz.<sup>-1</sup></p>	[65]

## 2.4. Podsumowanie

Proces fotokatalitycznego generowania wodoru stanowi obiecujący, proekologiczny kierunek produkcji paliwa przyjaznego środowisku. Aby otrzymać go z wysoką wydajnością, niezbędne jest zastosowanie wysoce aktywnych, stabilnych i trwałych fotokatalizatorów. Preparatyka struktur kompozytowych zawierających co najmniej dwa rodzaje materiałów znacząco wpływa na ulepszenie właściwości fizykochemicznych i aktywności fotokatalizatora.

Materiały hybrydowe składające się z perowskitów i szkieletów metaloorganicznych nie są tak szeroko eksplorowane w tym zakresie mimo wielu przesłanek podkreślających ich fotokatalityczne możliwości – przegląd literatury wskazuje, że do tej pory przebadano w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru połączenie perowskitu  $\text{CsPbBr}_3$  z MOF-em typu ZIF-8 oraz połączenie perowskitu  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  z MOF-ami typu UiO-67, UiO-66 oraz  $\text{NH}_2$ -UiO-66, jest to zatem dziedzina wymagająca dalszego rozwoju. Kluczowe w zakresie syntezy struktur zawierających perowskity jest także poprawienie ich długoterminowej stabilności, a szkielety metaloorganiczne, dzięki porowatej strukturze, mogą efektywnie enkapsulować (otaczać) cząstki perowskitu, co może wpływać nie tylko na lepszą stabilność, ale również na podwyższenie wydajności fotokatalitycznej układu.

Druga grupa proponowanych materiałów, czyli nanocząstki typu Janus, także nie jest wystarczająco przebadana w procesie fotokatalitycznego generowania wodoru – do tej pory powstały publikacje prezentujące struktury  $\text{Cd-Cu}_{2-x}\text{S/CuInS}_2$  [106],  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{HCNS/Pt}$  [130],  $\text{Cu}_{1.94}\text{S-ZnS}$  [107],  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  [131],  $\gamma\text{-MnS/Cu}_7\text{S}_4$  [132],  $\text{Au-TiO}_2$  [120],  $\text{Au/CdSe}$  [61],  $\text{AuNi}$  [121] oraz  $\text{Ag-MoO}_x\text{S}_y$  [65] zatem wymagane są dalsze badania rozwijające ten kierunek badań. Szczególną uwagę należy poświęcić zbadaniu mechanizmów zachodzących reakcji fotokatalitycznych z udziałem tych cząstek oraz wpływu wielkości cząstki metalicznej w strukturze typu Janus na aktywność fotokatalityczną.

W tym kontekście, w niniejszej pracy doktorskiej skoncentrowałam się na opracowaniu i doborze odpowiednich warunków syntezy nowych nanostruktur hybrydowych należących do dwóch różnych grup:

- 1) hybryd zawierających perowskity i szkielety metaloorganiczne,
- 2) nanocząstek typu Janus:

- a) składających się z perowskitu oraz metalu szlachetnego,
- b) składających się z półprzewodnika oraz metalu szlachetnego,
- c) składających się z dwóch metali szlachetnych (pełniących rolę ko-katalizatora).

Ponadto istotnym elementem pracy było wykonanie pełnej charakterystyki otrzymanych materiałów oraz zbadanie właściwości fotokatalitycznych w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru. Badania eksperymentalne, przedstawione w dalszej części pracy, udowodniły podniesienie stabilności perowskitów w układzie perowskit-MOF, a także wysoką aktywność fotokatalityczną w porównaniu do aktywności pojedynczych elementów, z których zbudowana była struktura hybrydowa. Z kolei w przypadku otrzymanych nanocząstek typu Janus potwierdzono wpływ struktury, a dokładniej wielkości cząstki metalicznej, na aktywność fotokatalityczną. Przeprowadzone badania, poza uzupełnieniem luk wiedzy w dziedzinie fotokatalizy, wskazują dalszy kierunek rozwoju tematyki struktur hybrydowych w zastosowaniu fotokatalitycznym.

### 3. CEL I ZAKRES PRACY

Głównym celem pracy doktorskiej było lepsze zrozumienie wpływu budowy (tj. składu chemicznego oraz morfologii) struktury hybrydowej na aktywność fotokatalityczną w reakcji generowania wodoru.

W badaniach szczególną uwagę poświęcono (*i*) opracowaniu uproszczonych metod preparatyki (tj. powtarzalnych, stosunkowo szybkich, niewymagających zaawansowanej aparatury chemicznej czy specjalistycznych warunków typu atmosfera gazu obojętnego lub bardzo wysoka temperatura) nowych nanostruktur hybrydowych wykazujących podwyższoną aktywność w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru pod wpływem promieniowania z zakresu UV i Vis, (*ii*) korelacji warunków otrzymywania struktur z ich fotoaktywnością oraz właściwościami powierzchniowymi.

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literaturowego założyłam, że:

- nanostruktury hybrydowe zawierające (*i*) półprzewodnik z metalem, (*ii*) cząstki bimetaliczne pełniące funkcję ko-katalizatora lub (*iii*) perowskit ze szkieletem metaloorganicznym, charakteryzują się podwyższoną aktywnością fotokatalityczną pod wpływem promieniowania UV-Vis lub Vis w reakcji generowania wodoru,
- połączenie szkieletu metaloorganicznego Ce-UiO-66-NH<sub>2</sub> z perowskitem CsPbI<sub>3</sub> powoduje podwyższenie efektywności w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru oraz podwyższenie długotrwałej fotostabilności perowskitu na skutek energetycznie dopasowanych pasm przewodnictwa i walencyjnego oraz HOCO i LUCO, a także drobną strukturę MOF-a, która pozwala na efektywne otoczenie perowskitu, chroniąc go przed fotodegradacją,
- ilość oraz rodzaj użytego prekursora metalu (Ag, Au) w procesie syntezy nanocząstek typu Janus ma kluczowy wpływ na ostateczną morfologię i strukturę nanomateriałów, co bezpośrednio koreluje z aktywnością fotokatalitycznego generowania wodoru w świetle UV-Vis oraz Vis,
- rozmiar i morfologia cząstek perowskitu SrTiO<sub>3</sub>, zastosowanych w syntezie cząstek typu Janus, znacząco wpływają na rozmieszczenie, ilość i wielkość nanocząstek metali szlachetnych (Ag i Au), co z kolei determinuje aktywność fotokatalityczną otrzymanych struktur hybrydowych w reakcji wytwarzania wodoru,

- modyfikacja powierzchni perowskitu  $\text{SrTiO}_3$  nanocząstkami Ag znacznie zwiększa wydajność fotogenerowania wodoru w porównaniu do modyfikacji nanocząstkami Au,
- nanostruktury typu Janus o określonej geometrii wykazują wyższą wydajność fotokatalityczną w reakcji generowania wodoru w porównaniu do struktur zbliżonych do cząstek typu Janus oraz do struktur zawierających wiele cząstek metalicznych w strukturze,
- bimetaliczne ko-katalizatory Pt-Ag wykazują wyższą efektywność w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru w porównaniu do monometalicznego ko-katalizatora Pt,
- wielkość cząstek srebra w strukturach bimetalicznych ko-katalizatorów Pt-Ag może wpływać na aktywność fotokatalityczną w reakcji generowania wodoru.

W ramach postawionego celu przeprowadziłam badania dla czterech serii fotokatalizatorów w zakresie:

**1) otrzymywania nowych nanostruktur hybrydowych  $\text{CsPbX}_3@ \text{Ce-UiO-66-Y}$  składających się z perowskitu  $\text{CsPbX}_3$  (gdzie  $X = \text{Br}$  lub  $\text{I}$ ) oraz szkieletu metaloorganicznego  $\text{Ce-UiO-66-Y}$  (gdzie  $Y = \text{H}, \text{Br}, \text{NH}_2$ )**

- opracowanie metody preparatyki nanostruktur hybrydowych zawierających nieregularne nanokryształy perowskitu  $\text{CsPbBr}_3$  lub nanocząstki perowskitu  $\text{CsPbI}_3$  w kształcie nanowstążek połączone z sześciennymi strukturami MOF-ów  $\text{Ce-UiO-66-H}$  i  $\text{Ce-UiO-66-Br}$  lub z bardzo drobnymi nanocząstkami MOF-a  $\text{Ce-UiO-66-NH}_2$ ,
- zbadanie wpływu rodzaju halogenku w perowskicie  $\text{CsPbX}_3$ , rodzaju grupy funkcyjnej w MOF-ie oraz ilości MOF-a w kompozycie na właściwości i aktywność fotokatalityczną struktur  $\text{CsPbX}_3@ \text{Ce-UiO-66-Y}$ ,
- zbadanie długoterminowej fotostabilności najbardziej aktywnego fotokatalizatora  $\text{CsPbI}_3@(\text{Ce})\text{UiO-66-NH}_2_{13:1}$  w odniesieniu do niemodyfikowanego perowskitu  $\text{CsPbI}_3$ ,

**2) otrzymywania nanocząstek typu Janus, struktur zbliżonych do cząstek typu Janus oraz struktur „wielogłowych” (ang. *multi-headed structures*), tj. zawierających wiele cząstek metalu osadzonych na powierzchni półprzewodnika, składających się z perowskitu  $\text{SrTiO}_3$  oraz cząstek metalu szlachetnego (Ag, Au lub Ag/Au)**

- opracowanie metody preparatyki nanocząstek SrTiO<sub>3</sub>-Ag, SrTiO<sub>3</sub>-Au oraz SrTiO<sub>3</sub>-Ag/Au przy zastosowaniu dwóch rodzajów struktur SrTiO<sub>3</sub> – małych nanocząstek o wielkości ok. 50 nm oraz dużych, kubicznych cząstek o wielkości ok. 450 nm,
  - zbadanie wpływu rozmiaru i kształtu perowskitu, rodzaju metalu, ilości prekursora metalu, czasu trwania reakcji oraz temperatury reakcji otrzymywania nanocząstek SrTiO<sub>3</sub>-Ag, SrTiO<sub>3</sub>-Au oraz SrTiO<sub>3</sub>-Ag/Au na właściwości fizykochemiczne oraz aktywność fotokatalityczną otrzymanych struktur,
  - zbadanie wpływu długości fali promieniowania monochromatycznego na pozorną wydajność kwantową (AQE) wybranego materiału w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru (przy długości fali: 320 nm, 330 nm, 340 nm, 350 nm, 360 nm, 380 nm, 400 nm, 420 nm, 530 nm i 550 nm),
- 3) otrzymywania nanocząstek typu Janus oraz struktur „wielogłowych” (ang. *multi-headed structures*), tj. zawierających wiele cząstek metalu osadzonych na powierzchni półprzewodnika, składających się z nanocząstek półprzewodnika ZnS oraz cząstek srebra**
- opracowanie metody preparatyki nanocząstek ZnS-Ag o różnej wielkości i ilości cząstek srebra na powierzchni półprzewodnika ZnS,
  - zbadanie wpływu ilości prekursora metalu (AgNO<sub>3</sub>) zastosowanego do syntezy nanocząstek ZnS-Ag na morfologię oraz aktywność fotokatalityczną otrzymanych struktur,
  - zbadanie stabilności najbardziej aktywnej próbki w czterech cyklach reakcji generowania wodoru,
  - zbadanie wydajności fotokatalitycznego wydzielania wodoru w zależności od długości fali światła monochromatycznego dla najbardziej aktywnej próbki,
  - zaproponowanie mechanizmu reakcji fotokatalitycznej dla otrzymanych struktur,
- 4) otrzymywania bimetalicznych nanocząstek typu Janus składających się ze srebra i platyny, pełniących rolę ko-katalizatora w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru**
- opracowanie metody preparatyki nanocząstek typu Janus Pt-Ag zbudowanych z kubicznych nanocząstek platyny oraz sferycznych cząstek srebra o różnej wielkości,
  - zbadanie wpływu wielkości cząstki srebra w strukturze typu Janus Pt-Ag na morfologię i właściwości fizykochemiczne cząstek,

- otrzymanie układów fotokatalitycznych typu  $\text{SrTiO}_3@\text{Pt}$  oraz  $\text{SrTiO}_3@\text{Pt-Ag}$  o różnych zawartościach masowych Pt-Ag, w których cząstki Pt oraz typu Janus Pt-Ag pełnią rolę ko-katalizatora,
- zbadanie wpływu zawartości ko-katalizatora w układzie fotokatalitycznym oraz wielkości cząstki srebra w strukturze Pt-Ag na aktywność w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis,
- zbadanie długoterminowej stabilności najbardziej aktywnej próbki w reakcji generowania wodoru,
- zbadanie zdolności bimetalicznych nanocząstek Pt-Ag do samobieźnego ruchu aktywowanego za pomocą paliwa chemicznego ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Wszystkie serie otrzymanych struktur hybrydowych zostały poddane pełnej charakterystyce fizykochemicznej, a następnie zbadano ich efektywność w procesie fotokatalitycznego generowania wodoru pod wpływem promieniowania UV-Vis lub Vis. Przeprowadzono także korelację wyników uzyskanej aktywności fotokatalitycznej z innymi właściwościami otrzymanych próbek (m.in. zakresem absorpcji promieniowania UV-Vis, morfologią, składem fazowym), aby na tej podstawie zaproponować mechanizmy zachodzących reakcji.

## 4. METODYKA BADAWCZA

### 4.1. Preparatyka fotokatalizatorów

W Tabeli 3 zestawiono metody preparatyki zastosowane w niniejszych badaniach. W artykułach stanowiących integralny element niniejszej pracy (A1, A2, A3 oraz A4) przedstawiono dokładne opisy sposobów preparatyki materiałów, w tym rodzaj, ilość i czystość zastosowanych prekursorów, rodzaje rozpuszczalników oraz warunki prowadzenia procesu (temperatura, czas).

**Tabela 3.** Metody preparatyki zastosowane w badaniach, które zostały opisane w artykułach A1, A2, A3 i A4

Artykuł	Materiał hybrydowy	Metoda preparatyki	
		I etap	II etap
A1	CsPbX <sub>3</sub> @Ce-UiO-66-Y	synteza MOF-a Ce-UiO-66-Y z odpowiednią grupą funkcyjną w temperaturze 100°C przez 30 minut	otrzymanie struktury hybrydowej z zastosowaniem techniki ponownego wytrącania wspomaganego ligandem (LARP), w temperaturze pokojowej
A2	SrTiO <sub>3</sub> -Ag, SrTiO <sub>3</sub> -Au oraz SrTiO <sub>3</sub> -Ag/Au	synteza hydrotermalna perowskitu SrTiO <sub>3</sub>	wzrost cząstek metali szlachetnych na powierzchni SrTiO <sub>3</sub> poprzez redukcję chemiczną w łagodnych warunkach, tj. w niskiej temperaturze (T=30–40°C), bez dostępu światła i czasie reakcji 2–3 godz. (w zależności od próbki)
A3	ZnS-Ag	synteza hydrotermalna półprzewodnika ZnS	wzrost cząstek srebra na powierzchni ZnS poprzez redukcję chemiczną w łagodnych warunkach, tj. w niskiej temperaturze (T=35°C), bez dostępu światła i czasie reakcji 2 godz.,
A4	Pt-Ag (ko-katalizator)	otrzymanie kubicznych nanocząstek platyny za pomocą redukcji chemicznej	wzrost nanocząstek srebra na powierzchni cząstek platyny poprzez syntezę wspomaganą siarczkiem sodu

### 4.2. Charakterystyka właściwości fizykochemicznych

Tabela 4 przedstawia metodyki badawcze zastosowane w niniejszej pracy celem określenia właściwości fizykochemicznych otrzymanych struktur. Szczegółowa analiza wyników pomiarów fizykochemicznych oraz informacje na temat stosowanej literatury przedstawiono w odpowiednich artykułach: A1, A2, A3 i A4.

**Tabela 4.** Zestawienie technik badawczych zastosowanych w badaniach, które zostały opisane w artykułach A1, A2, A3 i A4

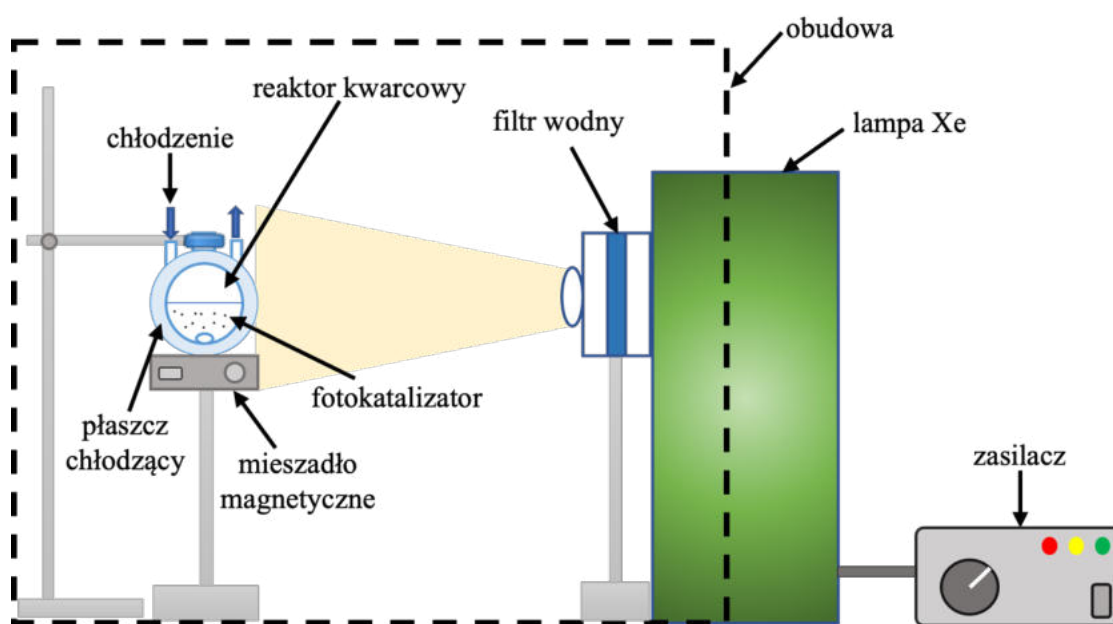
Technika badawcza	Cel badania	Artykuł
SEM	określenie wielkości, kształtu i jednorodności	A1, A2, A3, A4
TEM	określenie wielkości, kształtu i jednorodności	A1, A2, A3, A4
EDS	analiza składu oraz rozmieszczenia pierwiastków	A1, A2, A3, A4
XRD	analiza składu fazowego	A1, A2, A3, A4
Spektrofotometria UV-Vis	określenie zakresu absorpcji promieniowania	A1, A2, A3, A4
XPS	ocena składu warstwy powierzchniowej oraz określenie rodzaju wiązań chemicznych i stopnia utlenienia poszczególnych pierwiastków	A1, A3, A4
ICP-OES	analiza składu pierwiastkowego	A1, A3, A4
Spektroskopia PL	ocena właściwości fotoluminescencyjnych oraz rekombinacji fotogenerowanych nośników ładunku elektron-dziura	A1, A2, A4
FTIR	określenie grup funkcyjnych molekuł	A1, A3

TRPL	określenie dynamiki czasu życia fotogenerowanych nośników ładunku elektron-dziura	A2, A4
EPR	określenie zachowania fotogenerowanych elektronów i dziur generowanych podczas absorpcji promieniowania	A3
BET	analiza wielkości powierzchni właściwej	A1
LC-TEM	obserwacja samobieżnego ruchu cząstek in-situ w czasie rzeczywistym	A4

Ponadto artykuł A3 został wzbogacony o analizę z zastosowaniem metody z dziedziny chemoinformatyki – analizę głównych składowych (ang. *principal component analysis*), która miała na celu przedstawienie korelacji właściwości fizykochemicznych próbek ZnS-Ag z aktywnością fotokatalityczną. W artykule A4 przeprowadzono natomiast dodatkowe badania właściwości fotoelektrochemicznych w celu oceny zmian gęstości generowanego fotoprądu dla wybranych próbek.

### 4.3. Badanie aktywności fotokatalitycznej

Wszystkie serie struktur hybrydowych otrzymanych w ramach niniejszej pracy zostały zbadane w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru. Na Rysunku 3 przedstawiono schemat układu stosowanego w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru dla wszystkich serii fotokatalizatorów.



Rysunek 3. Schemat stosowanego układu fotokatalitycznego

W badaniach zastosowano lampę ksenonową Oriel 66021 o mocy 1000 W (w badaniach do publikacji A1 i A2) oraz lampę ksenonową Quantum Design LSH 602 o mocy 1000 W (w badaniach do publikacji A3 i A4) wyposażone w filtr wodny w celu usunięcia części światła podczerwonego, 25 mg fotokatalizatora i 20 ml roztworu elektrolitu. Proces prowadzono w cylindrycznym reaktorze ze szkłem kwarcowym o pojemności 30 ml

i grubości warstwy naświetlanej 2,5 cm, wyposażonym w płaszcz chłodzący. Przed rozpoczęciem procesu fotokatalitycznego mieszaninę reakcyjną przedmuchiwano przez 30 minut azotem w celu osiągnięcia równowagi adsorpcyjno-desorpcyjnej. Następnie prowadzono reakcję fotokatalityczną pod wpływem promieniowania UV-Vis lub Vis przez 4 godziny. Po każdej godzinie reakcji pobierano 200 µl próbki gazowej z reaktora, a wydzielony wodór oznaczano za pomocą chromatografii gazowej (chromatograf gazowy marki Thermo Scientific TRACE 1300-GC z kolumną HayeSep Q (80/100) i detektorem przewodnictwa cieplnego (TCD) z azotem jako gazem nośnym), na podstawie wcześniej sporządzonej krzywej wzorcowej. Tabela 5 przedstawia szczegółowe informacje dotyczące przeprowadzanych badań aktywności fotokatalitycznej.

**Tabela 5.** Warunki prowadzenia reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru dla poszczególnych artykułów

Artykuł	Zakres promieniowania	Natężenie promieniowania	Rodzaj elektrolitu	Czas reakcji
A1	UV-Vis	100 mW/cm <sup>2</sup>	acetonitryl/TEOA/woda	4 godz.
A2	UV-Vis	100 mW/cm <sup>2</sup>	woda/TEOA	
A3	Vis ( $\lambda > 420$ nm)	78 mW/cm <sup>2</sup>	woda/Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> S·9H <sub>2</sub> O	
A4	UV-Vis	100 mW/cm <sup>2</sup>	woda/TEOA	

Ponadto dla najbardziej aktywnych próbek przedstawionych w artykułach A1 i A4 wykonano testy długoterminowej fotostabilności fotokatalizatora. W tym celu zastosowano ten sam układ fotokatalityczny (Rysunek 3) i takie same warunki prowadzenia procesu, z wyjątkiem czasu reakcji, który wynosił 20 godzin. W artykule A2 dla najbardziej aktywnej próbki przeprowadzono badanie pozornej wydajności kwantowej w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru przy zastosowaniu określonych długości fal promieniowania z zakresu UV-Vis oraz czterokrotnie mniejszego reaktora, a co za tym idzie – także czterokrotnie mniejszej ilości fotokatalizatora i elektrolitu, przy zachowaniu 4-godzinnej czasu reakcji. Z kolei w artykule A3 zbadano stabilność najbardziej aktywnej próbki w czterech cyklach pomiarowych pod wpływem promieniowania z zakresu Vis. W artykule A3 przedstawiono także wyniki badań fotokatalitycznych z zastosowaniem promieniowania monochromatycznego, aby zbadać aktywność wybranego materiału w zależności od długości fali promieniowania. W badaniu tym zastosowano reaktor o pojemności 7,5 ml, 6,25 mg fotokatalizatora oraz 5 ml roztworu elektrolitu, przy zachowaniu 4-godzinnej czasu reakcji. Szczegółowe informacje dotyczące badania fotoaktywności próbek, w tym stosowanej aparatury, znajdują się w odpowiednich artykułach: A1, A2, A3 i A4.

## 5. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

### 5.1. ARTYKUŁ A1 - *Novel room-temperature synthesis of pioneering CsPbX<sub>3</sub>@(Ce)UiO-66-Y hybrid nanomaterials for boosted photocatalytic hydrogen evolution*

Perowskity typu halogenki cesowo-ołowiowe o wzorze ogólnym CsPbX<sub>3</sub> (gdzie X = Cl, Br, I) są potencjalnymi fotokatalizatorami ze względu na: (i) możliwość dostosowywania przerwy energetycznej, (ii) długi czas życia fotogenerowanych nośników ładunku, oraz (iii) wysoką wydajność fotoluminescencji. Mimo to, ich praktyczne zastosowanie w fotokatalizie heterogenicznej, w tym w reakcji generowania wodoru, jest ograniczone przez niską stabilność chemiczną i strukturalną – są wrażliwe na wilgoć, tlen, światło oraz temperaturę [79,133]. Dodatkowo cechują się ograniczoną separacją nośników ładunku [134]. Aby przezwyciężyć te ograniczenia, perowskity łączy się z innymi materiałami fotokatalitycznymi [135]. Szczególnie interesujące w tym aspekcie są szkielety metaloorganiczne, które posiadają dużą powierzchnię właściwą, porowatą strukturę oraz możliwość dostosowywania strukturalnego (różne ligandy, atomy metalu, modyfikacje po syntezie). Jednym z obiecujących w dziedzinie fotokatalizy MOF-ów jest (Ce)UiO-66, zawierający kwas 1,4-benzenodikarboksylowy jako linker organiczny oraz klastry ceru które dzięki obecności pustych orbitali 4f ułatwiają transfer ładunku i poprawiają separację par elektron-dziura [136]. Dodatkowo zastosowanie grup funkcyjnych w linkerze (takich jak –NH<sub>2</sub>, –Br, czy –H) umożliwia dalsze dostosowywanie właściwości elektronowych. W dotychczasowych badaniach udowodniono, że połączenie MOF-ów z różnymi półprzewodnikami (np. TiO<sub>2</sub>, ZnCdS) prowadzi do poprawy wydajności fotokatalitycznej dzięki zwiększonej separacji ładunków i tworzeniu defektów powierzchniowych [137,138].

W momencie podejmowania badań brakowało doniesień o zastosowaniu hybrydowych materiałów typu CsPbX<sub>3</sub>@MOF w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru. Niniejsza publikacja wypełnia tę lukę, prezentując po raz pierwszy syntezę i charakterystykę nowych struktur powstałych z połączenia perowskitów CsPbX<sub>3</sub> i MOF-ów Ce-UiO-66-Y oraz ocenę ich aktywności fotokatalitycznej i stabilności.

W ramach założonych badań, otrzymano trzy typy próbek:

- perowskity: CsPbBr<sub>3</sub> (CPB) i CsPbI<sub>3</sub> (CPI),
- MOF-y (Ce)UiO-66-Y z grupami funkcyjnymi (Y = H, Br, NH<sub>2</sub>),

- struktury hybrydowe: CsPbX<sub>3</sub>@(Ce)UiO-66-Y w różnych proporcjach molowych perowskitu do MOF-a.

MOF Ce-UiO-66-Y z odpowiednimi grupami funkcyjnymi otrzymano poprzez syntezę w rozpuszczalniku organicznym, w temperaturze 100°C przez 30 minut. Preparatykę perowskitów przeprowadzono metodą ponownego wytrącania wspomaganego ligandem, w temperaturze pokojowej. Syntezę tę zoptymalizowano pod kątem rodzaju rozpuszczalnika, stabilizatorów (kwasu oleinowego i oleiloaminy) oraz oczyszczenia perowskitów. Struktury hybrydowe otrzymano przez dodanie odpowiedniej ilości proszku MOF-a do syntezy perowskitów, a proces ten zoptymalizowano pod kątem sekwencji dodawania odczynników.

W Tabeli 6 przedstawiono wszystkie otrzymane w tej serii próbki, wraz ze wskazaniem rodzaju perowskitu w próbce, grupy funkcyjnej w MOF-ie oraz stosunku molowego perowskitu do MOF-a w strukturze hybrydowej.

**Tabela 6.** Zestawienie próbek otrzymanych w ramach badań przedstawionych w artykule A1

Sygnatura próbki	Rodzaj perowskitu	Grupa funkcyjna w MOF-ie	Stosunek molowy (CPX:MOF)
CPB	CsPbBr <sub>3</sub>	–	–
CPI	CsPbI <sub>3</sub>	–	–
(Ce)UiO-66	–	–H	–
(Ce)UiO-66-Br	–	–Br	–
(Ce)UiO-66-NH <sub>2</sub>	–	–NH <sub>2</sub>	–
CPB@(Ce)UiO-66 13:1	CsPbBr <sub>3</sub>	–H	13:1
CPB@(Ce)UiO-66-Br 17:1	CsPbBr <sub>3</sub>	–Br	17:1
CPB@(Ce)UiO-66-NH <sub>2</sub> 13:1	CsPbBr <sub>3</sub>	–NH <sub>2</sub>	13:1
CPB@(Ce)UiO-66-NH <sub>2</sub> 20:1	CsPbBr <sub>3</sub>	–NH <sub>2</sub>	20:1
CPB@(Ce)UiO-66-NH <sub>2</sub> 10:1	CsPbBr <sub>3</sub>	–NH <sub>2</sub>	10:1
CPI@(Ce)UiO-66 13:1	CsPbI <sub>3</sub>	–H	13:1
CPI@(Ce)UiO-66-Br 17:1	CsPbI <sub>3</sub>	–Br	17:1
CPI@(Ce)UiO-66-NH <sub>2</sub> 13:1	CsPbI <sub>3</sub>	–NH <sub>2</sub>	13:1
CPI@(Ce)UiO-66-NH <sub>2</sub> 20:1	CsPbI <sub>3</sub>	–NH <sub>2</sub>	20:1
CPI@(Ce)UiO-66-NH <sub>2</sub> 10:1	CsPbI <sub>3</sub>	–NH <sub>2</sub>	10:1

Wykonane badania charakterystyki fizykochemicznej pozwoliły na kompleksową ocenę strukturalną, morfologiczną i chemiczną otrzymanych materiałów – zarówno niemodyfikowanych perowskitów (CsPbBr<sub>3</sub>, CsPbI<sub>3</sub>), MOF-ów ((Ce)UiO-66-Y), jak i ich połączeń. Szczególną uwagę poświęcono materiałom hybrydowym typu CsPbX<sub>3</sub>@(Ce)UiO-66-Y, ponieważ to one stanowiły nowatorski element tej pracy. Analiza XRD potwierdziła otrzymanie ortorombicznych struktur perowskitów oraz MOF-ów o wysokiej krystaliczności, z czego najwyższą krystaliczność wykazywał (Ce)UiO-66, a układy hybrydowe zachowały charakterystyczne refleksy dla obu komponentów. Badania składu chemicznego i powierzchni próbek za pomocą analiz EDS i XPS potwierdziły obecność kluczowych pierwiastków w strukturach (Pb, Br, Cs i Ce dla próbki

CPB@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>\_13:1 oraz Pb, I, Cs i Ce dla próbki CPI@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>\_13:1), a badanie ICP-OES umożliwiło precyzyjne określenie zawartości masowej ołowiu i cezu w próbkach CPI@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub> o różnych stosunkach molowych komponentów. Zastosowanie mikroskopii elektronowej SEM i TEM potwierdziło, że niemodyfikowany perowskit CsPbBr<sub>3</sub> miał postać nieregularnych kostek o rozmiarach 100–350 nm, a CsPbI<sub>3</sub> przyjmował formę nanowstążek o długości 200–650 nm. Z kolei MOF-y (Ce)UiO-66-Y charakteryzowały się strukturami porowatymi, typowymi dla sześciennych MOF-ów – cząstki (Ce)UiO-66 oraz (Ce)UiO-66-Br posiadały kształty sześcienne, a (Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub> posiadał formę jednolitej, bardzo drobnej, porowatej struktury.

W przypadku materiałów hybrydowych łączących perowskit CsPbBr<sub>3</sub> z (Ce)UiO-66 i (Ce)UiO-66-Br, poszczególne komponenty były trudne do odróżnienia ze względu na podobieństwo morfologii, ale w połączeniu z (Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>, perowskit był wyraźnie otoczony przez drobne cząstki MOF-a, co świadczy o efektywnej integracji składników. W przypadku struktur hybrydowych zawierających CsPbI<sub>3</sub> oraz MOF-a (Ce)UiO-66 lub (Ce)UiO-66-Br zaobserwowano wyraźne morfologie obu komponentów: perowskit w kształcie nanowstążek i sześcienne kształty MOF-ów. Z kolei w materiałach hybrydowych zbudowanych z perowskitów i MOF-a (Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub> zaobserwowano struktury perowskitów otoczone wyjątkowo drobnymi cząstkami MOF-ów.

Badanie FTIR potwierdziło obecność charakterystycznych grup w MOF-ach, m.in. karboksylowych, aminowych i bromowych. W układach hybrydowych zbudowanych z perowskitów (CsPbX<sub>3</sub>) i MOF-ów ((Ce)UiO-66-Y) nie zaobserwowano powstawania nowych wiązań chemicznych, co sugeruje oddziaływania fizyczne, a nie chemiczne między perowskitem a MOF-em. Pomiar powierzchni BET wykazał, że największą powierzchnią właściwą charakteryzowała się próbka (Ce)UiO-66 (1052 m<sup>2</sup>/g), z kolei modyfikacja tego MOF-a grupą funkcyjną –NH<sub>2</sub> znacząco zwiększyła średnią wielkość porów (z 1,9 nm do 22 nm). Właściwości optyczne otrzymanych próbek zbadano za pomocą spektrofotometrii UV-Vis oraz spektroskopii fotoluminescencyjnej. Struktury hybrydowe zawierające MOF-a z grupą –NH<sub>2</sub> wykazywały zwiększoną intensywność absorpcji promieniowania UV-Vis w porównaniu do pozostałych materiałów, jednocześnie posiadając zredukowaną intensywność fotoluminescencji w porównaniu do niemodyfikowanych perowskitów i pozostałych układów hybrydowych, co sugeruje spowolnienie procesów rekombinacji fotogenerowanych nośników ładunku elektron-dziura.

Celem badań fotokatalitycznych była ocena efektywności otrzymanych materiałów w generowaniu wodoru pod wpływem promieniowania UV-Vis. W pierwszej kolejności oceniono aktywność poszczególnych komponentów. Niemodyfikowane perowskity, czyli CsPbBr<sub>3</sub> i CsPbI<sub>3</sub>, wykazały umiarkowaną aktywność fotokatalityczną, osiągając odpowiednio 87,3 i 141,3 μmol H<sub>2</sub>/g<sub>kat</sub> po 4 godzinach naświetlania. Z kolei pojedyncze struktury MOF (Ce)UiO-66-Y z grupami funkcyjnymi -H, -Br i -NH<sub>2</sub> wykazywały bardzo niską aktywność, mieszczącą się w przedziale 2,6–3,0 μmol H<sub>2</sub>/g<sub>kat</sub>. Kluczowe znaczenie miała zatem analiza materiałów hybrydowych zbudowanych z perowskitów (CsPbX<sub>3</sub>) i MOF-ów ((Ce)UiO-66-Y), która wykazała jednoznacznie, że struktury zawierające MOF-a z grupą funkcyjną -NH<sub>2</sub> wykazują wyraźny efekt synergii, co oznacza, że ich aktywność była wyższa niż suma aktywności ich poszczególnych komponentów (odpowiednio CsPbBr<sub>3</sub> i (Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>, oraz CsPbI<sub>3</sub> i (Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>). Próbką CPI@((Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>) w stosunku molowym komponentów 13:1 wykazywała najwyższą efektywność fotogenerowania wodoru (162,5 μmol H<sub>2</sub>/g<sub>kat</sub> po 4 godzinach reakcji) pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis.

Ważnym aspektem badań było także określenie stabilności najbardziej aktywnego fotokatalizatora w czasie. W tym celu wykonano 20-godzinny test stabilności dla dwóch materiałów: struktury hybrydowej CPI@((Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>)<sub>13:1</sub> oraz niemodyfikowanego perowskitu CsPbI<sub>3</sub>. Wykazano, że struktura hybrydowa wykazywała aktywność przez 15 godzin, osiągając maksymalną wydajność reakcji 350 μmol H<sub>2</sub>/g<sub>kat</sub> po 15 godzinach, podczas gdy niemodyfikowany perowskit wykazywał aktywność przez 8 godzin. Oznacza to, że połączenie perowskitu z MOF-em znacząco zwiększa stabilność i odporność na degradację w warunkach prowadzenia reakcji.

Na podstawie przeprowadzonej charakterystyki fizykochemicznej oraz analizy właściwości fotokatalitycznych struktur hybrydowych, zaproponowano mechanizm zachodzącej reakcji fotokatalitycznej, oparty na synergii między perowskitem a MOF-em, zgodnie z którym fotowzbudzone elektrony znajdujące się w pasmie HOCO MOF-a migrują do pasma LUCO tworząc pary elektron-dziura. Następnie elektrony te przemieszczają się z pasma LUCO w MOF-ie do CB perowskitu, gdzie następuje redukcja protonów do cząsteczek wodoru. Zastosowanie układów hybrydowych CPI@((Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>)<sub>13:1</sub> przyczynia się do wydłużenia czasu życia fotogenerowanych nośników ładunku oraz do zminimalizowania intensywności procesów rekombinacji par elektron-dziura.

Podsumowując:

- po raz pierwszy otrzymano nanostruktury hybrydowe typu  $\text{CsPbX}_3@(\text{Ce})\text{UiO-66-Y}$  metodą ponownego wytrącania wspomaganego ligandem w temperaturze pokojowej, z zastosowaniem odpowiednio dobranych warunków syntezy,
- wykonano pełną charakterystykę fizykochemiczną nowych nanomateriałów (XRD, SEM, TEM, EDS, BET, FTIR, spektroskopia PL, spektrofotometria UV-Vis, XPS, ICP-OES), tym samym potwierdzając otrzymanie z sukcesem zakładanych struktur,
- najwyższą aktywność fotokatalityczną w reakcji generowania wodoru uzyskano dla struktury hybrydowej  $\text{CPI}@(\text{Ce})\text{UiO-66-NH}_2_{13:1}$  ( $162,5 \mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{kat}}$ ), tym samym wykazując synergiczny efekt między MOF-em i perowskitem,
- otrzymana próbka  $\text{CPI}@(\text{Ce})\text{UiO-66-NH}_2_{13:1}$  charakteryzowała się bardzo dobrą fotostabilnością (15 godzin) w porównaniu do niemodyfikowanego perowskitu  $\text{CsPbI}_3$  (8 godzin),
- przedstawiono mechanizm reakcji oparty na transferze ładunku między komponentami struktury hybrydowej – MOF-em a perowskitem.

## 5.2. ARTYKUŁ A2 - *Shape engineering of Janus-like nanoparticles based on $\text{SrTiO}_3$ perovskite*

Wśród znanych materiałów fotokatalitycznych tytanian strontu ( $\text{SrTiO}_3$ ) wyróżnia się wysoką stabilnością chemiczną, niską toksycznością oraz korzystnymi parametrami strukturalnymi, w tym odpowiednią szerokością pasma wzbronionego umożliwiającą absorpcję promieniowania z zakresu UV [139,140]. Pomimo tych zalet niemodyfikowany  $\text{SrTiO}_3$  wykazuje ograniczoną aktywność fotokatalityczną, głównie ze względu na szybką rekombinację par elektron-dziura oraz brak zdolności absorpcji światła w zakresie widzialnym. Dotychczasowe badania wykazały, że możliwe jest poprawienie właściwości fotokatalitycznych tego nanomateriału poprzez jego modyfikację [141,142]. Jednym z obiecujących rozwiązań jest osadzanie metali szlachetnych, takich jak srebro i złoto, na powierzchni perowskitu. Metale te, dzięki efektowi powierzchniowego rezonansu plazmonowego (SPR), mogą znacząco rozszerzyć zakres absorpcji światła oraz pełnić rolę pułapek dla elektronów, co wydłuża czas życia wzbudzonych nośników ładunku [143]. Badania potwierdzają, że nanocząstki typu Janus zbudowane z półprzewodnika oraz

cząstki metalicznej posiadają potencjał do zastosowania w fotokatalitycznym generowaniu wodoru, jednakże nadal istnieje niewiele prac na ten temat [61,119,120].

Perowskit  $\text{SrTiO}_3$  jest uznawany za obiecujący materiał fotokatalityczny, jednak w literaturze brakuje systematycznych badań dotyczących zastosowania cząstek typu Janus na bazie  $\text{SrTiO}_3$  w procesie fotokatalitycznego wytwarzania wodoru. W związku z tym opracowanie nowych, powtarzalnych metod preparatyki takich materiałów oraz analiza ich wpływu na fotokatalityczną produkcję wodoru stanowi istotny i aktualny kierunek badań.

W tym kontekście celem pracy było opracowanie uproszczonego sposobu preparatyki cząstek typu Janus, struktur zbliżonych do cząstek typu Janus oraz struktur „wielogłowych” zawierających wiele cząstek metalu osadzonych na powierzchni półprzewodnika, na bazie  $\text{SrTiO}_3$  (o dwóch różnych rozmiarach i kształtach) i metali szlachetnych – srebra i złota. Ponadto kluczowe było również zbadanie wpływu parametrów syntezy (takich jak typ matrycy  $\text{SrTiO}_3$ , ilość prekursora metalu, czas i temperatura reakcji) na morfologię uzyskanych cząstek oraz ich fotokatalityczną aktywność w procesie generowania wodoru w zakresie światła UV-Vis. Badania miały na celu również weryfikację czy utworzone struktury poprawią wydajność fotokatalityczną w stosunku do niemodyfikowanego perowskitu.

W ramach pierwszego etapu syntezy cząstek typu Janus otrzymano metodą hydrotermalną dwa rodzaje próbek  $\text{SrTiO}_3$ : małe nanocząstki o rozmiarze 30–75 nm, o kształcie zbliżonym do sześciangu oraz duże cząstki o rozmiarze 250–650 nm, o wyraźnie kubicznym kształcie, pokryte drobnymi cząstkami  $\text{TiO}_2$ . Podczas drugiego etapu syntezy, na powierzchni perowskitu  $\text{SrTiO}_3$  nastąpił wzrost cząstek metali szlachetnych (srebra lub/i złota) poprzez prostą syntezę redukcji chemicznej w wodnej zawieszynie. Stosowano różne ilości prekursorów metali, zmieniano temperaturę reakcji ( $T=30\text{--}40^\circ\text{C}$ ) oraz czas syntezy ( $t=2\text{--}3$  godz.), aby uzyskać różne morfologie, w tym struktury zbliżone do cząstek typu Janus oraz struktury zawierające wiele cząstek metalu osadzonych na powierzchni półprzewodnika. W Tabeli 7 przedstawiono wszystkie otrzymane w tej serii próbki wraz z warunkami drugiego etapu syntezy prowadzącego do otrzymania ostatecznych struktur (rodzaj i ilość prekursora metalu, czas i temperatura reakcji).

**Tabela 7.** Zestawienie próbek otrzymanych w ramach badań przedstawionych w artykule A2

Sygnatura próbki	Wybrane parametry II etapu syntezy			
	Rodzaj i ilość prekursora metalu zastosowanego do otrzymania nanocząstek na powierzchni SrTiO <sub>3</sub>		Czas [godz.]	Temperatura [°C]
	AgNO <sub>3</sub> (25 mM) [ml]	KAuCl <sub>4</sub> (20 mM) [ml]		
STO1 *	-	-	-	-
STO2 **	-	-	-	-
STO1-Ag-4-2-35	4	-	2	35
STO1-Ag-5-2-35	5	-	2	35
STO1-Ag-7-2-35	7	-	2	35
STO1-Ag-5-3-35	5	-	3	35
STO1-Ag-5-3-40	5	-	3	40
STO1-Au-4-3-30	-	4	3	30
STO1-Au-6-3-30	-	6	3	30
STO2-Ag-5-3-35	5	-	3	35
STO2-Ag/Au	4	1	3	30
STO2-Au-6-3-30	-	6	3	30
STO2-Au-8-3-30	-	8	3	30
STO2-Au-10-3-30	-	10	3	30

\*małe cząstki SrTiO<sub>3</sub> o wielkości 30–75 nm, zbliżone kształtem do sześciangu

\*\*duże cząstki SrTiO<sub>3</sub> o wielkości 250–650 nm o wyraźnym kubicznym kształcie

Po otrzymaniu próbek wykonano analizę ich właściwości fizykochemicznych i strukturalnych. Analiza z zastosowaniem dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) wykazała, że podstawową fazą we wszystkich próbkach był SrTiO<sub>3</sub>, z niewielkimi ilościami TiO<sub>2</sub>. W próbkach zawierających metale szlachetne obserwowano charakterystyczne refleksy dla srebra i złota, a w niektórych przypadkach wykryto również obecność Ag<sub>2</sub>O, który mógł wykształcić się poprzez utlenienie części srebra na powierzchni półprzewodnika. Obrazy SEM i TEM potwierdziły obecność cząstek srebra i złota osadzonych na powierzchni SrTiO<sub>3</sub>, tworząc tym samym struktury typu Janus, struktury zawierające wiele cząstek metalu osadzonych na powierzchni półprzewodnika oraz struktury zbliżone do cząstek typu Janus. Analiza UV–Vis wykazała, że obecność cząstki srebra lub/i złota na powierzchni SrTiO<sub>3</sub> poszerza zakres absorpcji światła w kierunku widzialnym, co związane jest z efektem powierzchniowego rezonansu plazmonowego. Ponadto analiza TRPL wykazała, że czas życia nośników dla próbki zawierającej srebro – STO1-Ag-5-3-35 – był ponad dwukrotnie dłuższy niż dla niemodyfikowanego SrTiO<sub>3</sub>, co wskazuje na ograniczenie zjawiska rekombinacji par elektron-dziura, co może być związane ze zdolnością nanocząstek Ag do wychwytywania elektronów.

Przeprowadzone badania fotokatalityczne pod wpływem promieniowania UV-Vis wykazały, że utworzenie struktury „wielogłowej” (zawierającej wiele cząstek metalu osadzonych na powierzchni półprzewodnika) oraz cząstek typu Janus na bazie SrTiO<sub>3</sub> i srebra znacząco poprawia aktywność w reakcji generowania wodoru. Najwyższą wydajność osiągnęła próbka STO1-Ag-5-3-35, której aktywność była prawie

sześciokrotnie wyższa w porównaniu do niemodyfikowanego SrTiO<sub>3</sub>. Z kolei próbka STO1-Ag-5-3-40 wykazała trzykrotny wzrost aktywności względem niemodyfikowanego perowskitu. Próbki SrTiO<sub>3</sub> zawierające cząstki złota, charakteryzowały się niską aktywnością w porównaniu do niemodyfikowanego SrTiO<sub>3</sub> oraz próbek SrTiO<sub>3</sub>-Ag. Dla próbek zawierających duże cząstki SrTiO<sub>3</sub> (o sygnaturze STO2) i Ag zaobserwowano prawie czterokrotny wzrost wydajności fotokatalitycznej, natomiast próbki zawierające w strukturze cząstki Ag i Au wykazały 1,5-krotny wzrost efektywności. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że mniejsze cząstki SrTiO<sub>3</sub> (o sygnaturze STO1) wykazują wyraźnie wyższą aktywność fotokatalityczną.

Dla najbardziej aktywnej próbki (STO1-Ag-5-3-35) przeprowadzono badanie fotokatalitycznego generowania wodoru dla określonych długości fal promieniowania, celem obliczenia pozornej wydajności kwantowej przy danej długości fali. Badanie to wykazało, że najwyższa efektywność kwantowa została osiągnięta przy długości fali 320 nm (12,67%) i stopniowo spadała wraz ze wzrostem długości fali, osiągając 0% dla długości powyżej 380 nm. Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowano szczegółowy mechanizm reakcji fotokatalitycznej dla najbardziej aktywnej próbki (STO1-Ag-5-3-35), zgodnie z którym pod wpływem promieniowania UV-Vis w SrTiO<sub>3</sub> dochodzi do wzbudzenia elektronów, które migrują do pasma przewodnictwa i następnie są pułapkowane przez nanocząstki srebra, hamując proces rekombinacji fotowzbudzonych par elektron-dziura..

Podsumowując:

- opracowano warunki dwuetapowej metody otrzymywania struktur typu Janus, struktur „wielogłowych” (zawierających wiele cząstek metalu osadzonych na powierzchni półprzewodnika) oraz struktur zbliżonych do cząstek typu Janus na bazie SrTiO<sub>3</sub> oraz metali szlachetnych (Ag, Au),
- wykazano, że wielkość i kształt cząstek matrycy SrTiO<sub>3</sub>, a także odpowiedni dobór parametrów syntezy (tj. ilość prekursora metalu, czas i temperatura) istotnie wpływają na sposób osadzania się metalu szlachetnego na powierzchni perowskitu i wydajność fotokatalityczną struktur,
- udowodniono, że mniejsze cząstki SrTiO<sub>3</sub> (STO1) są bardziej efektywne w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru w porównaniu do dużych cząstek (STO2),

- potwierdzono, że obecność cząstki srebra na powierzchni SrTiO<sub>3</sub> znacząco zwiększa aktywność fotokatalityczną perowskitu, osiągając prawie sześciokrotny wzrost wydajności fotogenerowania wodoru dla próbki STO1-Ag-5-3-35.

### 5.3. ARTYKUŁ A3 - *From Janus nanoparticles to multi-headed structure – photocatalytic H<sub>2</sub> evolution*


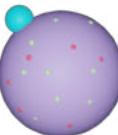


Siarczek cynku (ZnS) to półprzewodnik szeroko stosowany w reakcjach fotokatalitycznych ze względu na niską toksyczność, łatwość syntezy i wysoką stabilność chemiczną [144]. Jednak szerokie pasmo wzbronione ZnS ogranicza jego aktywność do zakresu promieniowania ultrafioletowego, co znacząco zmniejsza efektywność wykorzystania światła słonecznego, którego dominującą część stanowi promieniowanie widzialne [145,146]. Z tego względu stosuje się modyfikacje powierzchni ZnS metalami szlachetnymi, które dzięki obecności zjawiska powierzchniowego rezonansu plazmonowego, umożliwiają absorpcję światła w zakresie widzialnym i poprawiają separację nośników ładunku, co w konsekwencji prowadzi do zwiększenia wydajności fotokatalitycznej [147]. Pomimo rosnącego zainteresowania strukturami typu Janus, do tej pory brakuje badań na temat otrzymywania i zastosowania nanomateriałów typu Janus zbudowanych na bazie ZnS modyfikowanego srebrem. Brakuje także doniesień literaturowych z wykorzystaniem cząstek typu Janus w reakcjach fotokatalitycznego generowania wodoru, szczególnie w zakresie promieniowania widzialnego.

W związku z powyższym, celem pracy było opracowanie uproszczonej, powtarzalnej metody syntezy oraz szczegółowe zbadanie wpływu ilości prekursora srebra na morfologię i aktywność fotokatalityczną cząstek typu Janus oraz struktur „wielogłowych” (zawierających wiele cząstek metalu osadzonych na powierzchni półprzewodnika), zbudowanych z siarczku cynku oraz srebra. Badania miały również na celu określenie, jak zmieniające się parametry syntezy wpływają na morfologię, właściwości optyczne, strukturalne, elektronowe i zdolność do fotokatalitycznego generowania wodoru pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego. Zbadano także zależność między rodzajem struktury a wydajnością fotokatalityczną, co może pomóc w dalszym projektowaniu bardziej efektywnych fotokatalizatorów.

W ramach badań przygotowano serie próbek ZnS oraz ZnS-Ag o zróżnicowanej morfologii. W pierwszym etapie syntezy cząstek ZnS-Ag otrzymano ZnS

metodą hydrotermalną. Następnie w drugim etapie syntezy otrzymano nanocząstki ZnS-Ag z zastosowaniem redukcji chemicznej, podczas której do wodnego roztworu zawierającego zawiesinę ZnS dodawano różne ilości prekursora  $\text{AgNO}_3$  o stężeniu 25 mM. Proces syntezy przebiegał przez 2 godziny w kontrolowanej temperaturze  $35^\circ\text{C}$ . W wyniku redukcji jonów srebra, na powierzchni ZnS powstawały również związki  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  oraz ZnO, których ilość wzrastała wraz ze wzrostem ilości prekursora  $\text{AgNO}_3$  dodanego podczas syntezy. W Tabeli 8 przedstawiono wszystkie otrzymane w tej serii próbki wraz z ilością prekursora srebra użytego w drugim etapie syntezy oraz krótkim opisem i wizualizacją otrzymanej struktury.

**Tabela 8.** Zestawienie próbek otrzymanych w ramach badań przedstawionych w artykule A3

Sygnatura próbki	Ilość $\text{AgNO}_3$ zastosowana w II etapie syntezy [ml]	Opis otrzymanych struktur	Wizualizacja struktury
ZnS	-	Duże, sferyczne, porowate cząstki o wielkości 170–250 nm	
ZnS-Ag-1	1	Cząstki typu Janus, zbudowane z półprzewodnika ZnS oraz cząstki metalicznej Ag. Powierzchnia ZnS jest dodatkowo pokryta bardzo małymi cząstkami $\text{Ag}_2\text{S}$ i $\text{Ag}_2\text{O}$	
ZnS-Ag-2	2		
ZnS-Ag-3	3		
ZnS-Ag-4	4	Struktury hybrydowe zbliżone morfologią do cząstek typu Janus, zbudowane z półprzewodnika ZnS i kilku cząstek ZnO i Ag. Powierzchnia ZnS jest dodatkowo pokryta małymi cząstkami $\text{Ag}_2\text{S}$	
ZnS-Ag-5	5		
ZnS-Ag-6	6		
ZnS-Ag-7	7	Struktury „wielogłowe” składające się z półprzewodnika ZnS i wielu cząstek ZnO i Ag. Powierzchnia ZnS jest dodatkowo pokryta małymi cząstkami $\text{Ag}_2\text{S}$	
ZnS-Ag-8	8		
ZnS-Ag-9	9		
ZnS-Ag-10	10		

Analiza XRD otrzymanych próbek potwierdziła obecność fazy ZnS oraz w zależności od ilości srebra, obecność dodatkowych faz  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  oraz ZnO. Mikroskopia SEM i TEM wykazały, że cząstki ZnS miały sferyczną, porowatą strukturę o rozmiarach ok. 170–250 nm. W przypadku struktur ZnS-Ag, w zależności od ilości użytego w trakcie syntezy prekursora srebra, uzyskano struktury typu Janus (przy niskim stężeniu  $\text{AgNO}_3$  – od 1 do 3 ml), struktury zbliżone do nanocząstek typu Janus (przy większych ilościach  $\text{AgNO}_3$  – od 4 do 6 ml) oraz struktury „wielogłowe” zawierające wiele cząstek osadzonych na powierzchni ZnS (przy największych ilościach  $\text{AgNO}_3$  – od 7 do 10 ml). Średnia wielkość cząstek metalicznych Ag w strukturze typu Janus mieściła się w zakresie od 25 do 120 nm i zależała od ilości wprowadzonego prekursora srebra. Analiza EDS

potwierdziła równomierne rozmieszczenie pierwiastków Zn, S, Ag i O w badanych strukturach. Spektrofotometria UV–Vis wykazała pasma absorpcji położone w zakresie od 398 nm do 742 nm, charakterystyczne dla nanocząstek srebra. Wyniki badań EPR dla wybranych próbek (ZnS, ZnS-Ag-2 i ZnS-Ag-7) potwierdziły, że niemodyfikowany ZnS jest aktywny jedynie pod wpływem promieniowania UV, natomiast struktury ZnS-Ag wykazywały aktywność również pod wpływem światła widzialnego, co było związane z efektywną separacją ładunków. Analiza XPS potwierdziła obecność jonów  $Zn^{2+}$ ,  $Ag^+$  oraz  $S^{2-}$  w badanych próbkach oraz wykazała, że ilość srebra i tlenu wzrasta wraz ze wzrostem ilości prekursora  $AgNO_3$ .

Badania fotokatalityczne wykazały, że najwyższą aktywnością w reakcji generowania wodoru pod wpływem promieniowania widzialnego charakteryzowały się próbki ZnS-Ag otrzymane poprzez wprowadzenie od 1 do 3 ml  $AgNO_3$  do syntezy, przy czym najlepszy wynik uzyskano dla próbki ZnS-Ag-2, która po 4 godzinach wykazała efektywność 22,59  $\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{kat}}$ . Jest to wynik około trzynastokrotnie wyższy niż dla niemodyfikowanego ZnS. Wykazano, że wraz ze wzrostem ilości srebra w próbkach, efektywność generowania wodoru znacząco malała, a najniższą aktywność wykazywały struktury ZnS-Ag otrzymane poprzez wprowadzenie od 7 do 10 ml  $AgNO_3$  do syntezy. Ocenę fotostabilności najbardziej aktywnej próbki (ZnS-Ag-2) przeprowadzono w czterech cyklach pomiarowych, a otrzymane wyniki sugerują bardzo dobrą stabilność. Z kolei badania fotokatalityczne z zastosowaniem światła monochromatycznego wykazały, że największa aktywność próbki ZnS-Ag-2 występuje przy długości fali 400 nm. Przy wyższych długościach fali promieniowania aktywność znacząco spadała.

Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowano możliwy mechanizm reakcji fotokatalitycznej dla badanych struktur zakładający dwa możliwe sposoby wzbudzenia cząstek. Zgodnie z pierwszym sposobem, światło widzialne jest absorbowane przez srebro w wyniku powierzchniowego rezonansu plazmonowego, co prowadzi do fotogenerowania elektronów, które są transferowane na powierzchnię związków  $Ag_2O$  i  $Ag_2S$ , gdzie zachodzi redukcja protonów do wodoru. W drugim możliwym sposobie wzbudzenia to  $Ag_2S$  oraz  $Ag_2O$  bezpośrednio uczestniczą w absorpcji światła i fotogenerowaniu par elektron-dziura. Jednakże w obu sposobach wzbudzania kluczową rolę w procesie pełnią cząstki  $Ag_2S$ , które są miejscem redukcji protonów.

Podsumowując:

- opracowano skuteczną dwuetapową metodę otrzymywania struktur typu Janus, struktur zbliżonych do cząstek typu Janus oraz struktur „wielogłowych” zawierających wiele cząstek metalu osadzonych na powierzchni półprzewodnika, na bazie ZnS oraz srebra,
- wykazano, że ilość prekursora srebra ( $\text{AgNO}_3$ ) użyta podczas syntezy ma decydujący wpływ na morfologię cząstek, ich właściwości fizykochemiczne oraz aktywność fotokatalityczną,
- potwierdzono, że odpowiednia kontrola morfologii oraz ilości srebra w strukturze ZnS-Ag umożliwia uzyskanie fotokatalizatorów o wysokiej aktywności w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru pod wpływem światła widzialnego,
- dla próbki ZnS-Ag-2 osiągnięto 13-krotny wzrost efektywności reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru pod wpływem promieniowania widzialnego w porównaniu do niemodyfikowanego ZnS,
- udowodniono, że struktury typu Janus zawierające pojedyncze, małe cząstki srebra, są bardziej efektywne w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru, w porównaniu do struktur zawierających wiele cząstek srebra oraz ZnO.

#### **5.4. ARTYKUŁ A4 - *Multifunctional Pt-Ag Janus nanoparticles: photocatalytic $\text{H}_2$ generation and nanomotors activity observed by in-situ LC-TEM***

Wysoką wydajność w reakcjach fotokatalitycznych zapewnia zastosowanie odpowiedniego ko-katalizatora (ang. *co-catalyst*), czyli substancji, która wspomaga działanie głównego fotokatalizatora. Substancja ta nie uczestniczy bezpośrednio w absorpcji promieniowania, ale znacząco wpływa na wydajność i mechanizm reakcji fotokatalitycznej. Główną funkcją ko-katalizatora jest poprawa efektywności separacji nośników ładunku elektron-dziura oraz ułatwienie procesów utleniania i redukcji zachodzących na powierzchni fotokatalizatora [148,149]. Szczególnie istotne w kontekście wyboru ko-katalizatora jest staranne dopasowanie materiałów pod względem ich poziomów energetycznych i struktur elektronowych. Badania dowodzą, że najczęściej stosowanymi ko-katalizatorami w reakcjach fotokatalitycznych są metale szlachetne, spośród których wyróżnia się platynę ze względu na jej wysoką skuteczność wynikającą


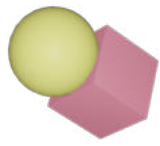
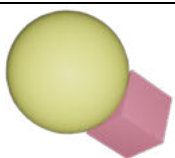
z niskiego nadpotencjału i wysokiej pracy wyjścia w porównaniu z innymi metalami szlachetnymi (praca wyjścia dla Pt  $\Phi=5,65$  eV, dla Ag  $\Phi=4,26$  eV, dla Au  $\Phi=5,12$  eV, dla Pd  $\Phi=5,12$  eV, dla Rh  $\Phi=4,98$  eV [150]). Coraz większe zainteresowanie zyskują także bimetaliczne ko-katalizatory składające się z metali szlachetnych, które przyczyniają się do zwiększonej absorpcji światła widzialnego poprzez efekt lokalnego powierzchniowego rezonansu plazmonowego i wspomagają separację ładunków [113]. Tym samym układy bimetaliczne mogą wykazywać synergiczne działanie, prowadzące do zwiększonej aktywności fotokatalitycznej. Oprócz odpowiedniego składu ko-katalizatora bimetalicznego istotny jest również jego kształt, co także potwierdzają badania naukowe [151]. Jednakże nadal w literaturze naukowej nie ma systematycznych badań nad zastosowaniem bimetalicznych nanocząstek typu Janus zbudowanych z platyny i srebra o kontrolowanej asymetrii struktury, w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru w roli ko-katalizatora.

W tym kontekście celem badań było opracowanie metody preparatyki nowych bimetalicznych nanostruktur typu Janus zawierających Pt i Ag oraz zastosowanie ich w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru jako ko-katalizatory. Istotnym punktem badań było także zbadanie wpływu wielkości cząstki srebra w strukturze typu Janus na właściwości fizykochemiczne i fotokatalityczne w porównaniu do nanocząstek platyny. Zbadano także zdolność cząstek Pt-Ag do samobieżnego poruszania się w ośrodkach płynnych pod wpływem paliwa chemicznego, jakim jest nadtlenuk wodoru.

Synteza struktur typu Janus obejmowała dwa etapy: w pierwszym etapie otrzymano kubiczne nanocząstki platyny za pomocą redukcji chemicznej, w której kwas heksachloroplatynowy(IV) ( $H_2PtCl_6$ ) stanowił prekursor jonów platyny, kwas askorbinowy (AA) był odczynnikiem redukującym, a surfaktant (bromek heksadecylo(trimetylo)amoniowy, CTAB) pozwalał na kontrolowanie procesu nukleacji i wzrostu nanostruktur poprzez oddziaływanie z powierzchnią wzrastającej nanocząstki celem jej stabilizacji. W drugim etapie syntezy nastąpił wzrost nanocząstek srebra na powierzchni kubicznych nanocząstek platyny poprzez syntezę wspomaganą siarczkiem sodu. Zastosowanie jonów  $S^{2-}$  zapewnia precyzyjną kontrolę szybkości reakcji redukcji jonów  $Ag^+$  oraz selektywne osadzanie nanocząstek srebra na jednej z płaszczyzn nanocząstek platyny, tym samym otrzymuje się anizotropię kształtu w postaci nanocząstek typu Janus.

W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano: kubiczne nanocząstki platyny o wielkości 16–40 nm oraz dwie serie struktur typu Janus Pt-Ag o różnym stosunku masowym platyny do srebra oraz różnej wielkości cząstki srebra w strukturze. Podjęto także wiele prób otrzymania nanocząstek typu Janus, w których cząstka srebra byłaby mniejsza od cząstki platyny. W tym celu przeprowadzono szereg syntez, w których zmieniano warunki procesu otrzymywania: sprawdzano krótszy czas reakcji (20 minut oraz 1 godzina), niższe stężenie azotanu srebra (5 mM), mniejszą lub większą ilość siarczku sodu (0,5 ml lub 1,5 ml), mniejszą ilość azotanu srebra (0,372 ml) oraz niższą temperaturę (40°C oraz 60°C). Niestety żadna z przeprowadzonych w ten sposób syntez nie pozwoliła na otrzymanie struktur Pt-Ag, w których cząstka srebra byłaby mniejsza od cząstki platyny. W związku z tym dalsze badania kontynuowano na podstawie serii przedstawionych w Tabeli 9.

**Tabela 9.** Zestawienie próbek otrzymanych w pierwszym etapie badań w artykule A4

Sygnatura próbki	Skład	Stosunek masowy (Pt : Ag)	Wielkość cząstki srebra [nm]	Wizualizacja struktury
Pt NPs	Nanocząstki platyny w kształcie kubicznym, o wielkości 16-40 nm	-	-	
Pt-Ag_1.83:1	Nanocząstki typu Janus składające się z cząstki Pt w kształcie kubicznym oraz cząstki Ag w kształcie sferycznym	1,83 : 1	20–50	
Pt-Ag_0.5:1	Nanocząstki typu Janus składające się z cząstki Pt w kształcie kubicznym oraz cząstki Ag w kształcie sferycznym lub nieregularnym	0,5 : 1	60–100	

Kolejnym etapem badań było przeprowadzenie kompleksowej analizy fizykochemicznej otrzymanych próbek. Badania TEM i EDS potwierdziły prawidłowy skład i morfologię struktur typu Janus składających się z Pt i Ag oraz wysoką jednorodność cząstek w próbce. Badanie dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego XRD dla struktur typu Janus wykazało znacznie wyższą intensywność refleksów pochodzących od srebra w próbce posiadającej większe cząstki srebra. Widma absorpcji promieniowania UV-Vis wykazały pasma charakterystyczne dla kubicznych nanocząstek platyny oraz wyraźne pasmo absorpcji dla srebra z maksimum przy 450 nm dla próbki Pt-Ag\_0.5:1, które było efektem istnienia zlokalizowanego powierzchniowego plazmonu (LSPR). Analiza XPS potwierdziła, że pierwiastki Pt i Ag występują w stanach metalicznych.

W dalszym etapie badań nanocząstki platyny oraz typu Janus jako ko-katalizatory, osadzono na powierzchni półprzewodnika SrTiO<sub>3</sub> metodą adsorpcji powierzchniowej. SrTiO<sub>3</sub> pełnił rolę głównego fotokatalizatora w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru. Zastosowano ko-katalizatory w ilości 0,1, 0,5 oraz 1 % wagowy platyny w próbce w stosunku do tytanianu strontu. W Tabeli 10 przedstawiono wszystkie próbki otrzymane w tym etapie badań.

**Tabela 10.** Zestawienie próbek SrTiO<sub>3</sub>@Pt oraz SrTiO<sub>3</sub>@Pt-Ag otrzymanych w drugim etapie badań przedstawionych w artykule A4

Sygnatura próbki	Zawartość wagowa Pt w próbce w stosunku do SrTiO <sub>3</sub> [%]	Wielkość cząstki srebra w strukturze typu Janus [nm]
SrTiO <sub>3</sub>	-	-
SrTiO <sub>3</sub> @Pt NPs 0.1 wt.%	0,1	-
SrTiO <sub>3</sub> @Pt NPs 0.5 wt.%	0,5	-
SrTiO <sub>3</sub> @Pt NPs 1 wt.%	1	-
SrTiO <sub>3</sub> @Pt-Ag 1.83:1 0.1 wt.%	0,1	20–50
SrTiO <sub>3</sub> @Pt-Ag 1.83:1 0.5 wt.%	0,5	20–50
SrTiO <sub>3</sub> @Pt-Ag 1.83:1 1 wt.%	1	20–50
SrTiO <sub>3</sub> @Pt-Ag 0.5:1 0.1 wt.%	0,1	60–100
SrTiO <sub>3</sub> @Pt-Ag 0.5:1 0.5 wt.%	0,5	60–100
SrTiO <sub>3</sub> @Pt-Ag 0.5:1 1 wt.%	1	60–100

Badania XRD otrzymanych fotokatalizatorów SrTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>@Pt oraz SrTiO<sub>3</sub>@Pt-Ag potwierdziły obecność tytanianu strontu, ale ze względu na bardzo małą ilość ko-katalizatora w stosunku do SrTiO<sub>3</sub> nie zaobserwowano refleksów charakterystycznych dla Pt i Ag. Z kolei badania absorpcji promieniowania UV-Vis wykazały, że wraz ze zwiększającą się zawartością platyny i srebra w próbce, zwiększała się absorpcja w zakresie widzialnym od 400 do 800 nm. Najwyższą intensywność absorpcji w tym zakresie osiągnęła próbka SrTiO<sub>3</sub>@Pt-Ag\_0.5:1\_1 wt.%.

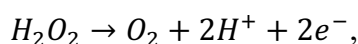
Badania fotokatalitycznego generowania wodoru pod wpływem promieniowania UV-Vis z zastosowaniem otrzymanych fotokatalizatorów potwierdzają, że modyfikacja tytanianu strontu ko-katalizatorami (nanocząstkami platyny oraz typu Janus Pt-Ag) znacznie zwiększa aktywność fotokatalityczną perowskitu. Najbardziej aktywna próbka wykazywała wydajność ponad 7-krotnie wyższą od niemodyfikowanego tytanianu strontu – była to próbka SrTiO<sub>3</sub>@Pt-Ag\_1.83:1\_0.5 wt.%, zawierająca w strukturze ko-katalizatora cząstki srebra o wielkości 20-50 nm. Udowodniono także, że nanocząstki typu Janus Pt-Ag są bardziej aktywne w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru niż nanocząstki platyny. Podkreśla to synergii działania tych dwóch metali, dzięki której system ten działa lepiej niż fotokatalizatory zawierające wyłącznie jednometaliczne ko-katalizatory. Przeprowadzono także 20-godzinny proces fotokatalitycznego generowania wodoru celem zbadania fotostabilności najbardziej aktywnej próbki (SrTiO<sub>3</sub>@Pt-

Ag\_1.83:1\_0.5 wt.%), który wykazał najwyższą aktywność ok. 400–450  $\mu\text{mol/g}_{\text{kat}}$  po 10 godzinach reakcji. Po tym okresie ilość generowanego wodoru ustabilizowała się, co wskazuje, że fotokatalizator zachował dobrą stabilność i aktywność w warunkach długotrwałej pracy.

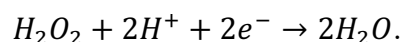
Pomiary właściwości fotoelektrochemicznych wykazały, że w obecności próbki  $\text{SrTiO}_3@Pt\text{-Ag}_{1.83:1_0.5 \text{ wt.}\%}$  gęstość fotogenerowanego prądu elektrycznego jest wyższa niż podczas naświetlania układu z niemodyfikowanym  $\text{SrTiO}_3$ . W momencie odcięcia dostępu promieniowania obserwowano gwałtowny spadek gęstości fotoprądu w przypadku obu próbek. Zwiększoną wartość gęstości fotoprądu dla próbki  $\text{SrTiO}_3@Pt\text{-Ag}_{1.83:1_0.5 \text{ wt.}\%}$  można przypisać wyższej efektywności separacji oraz międzyfazowego transferu fotogenerowanych nośników ładunku w obecności katalizatora typu Janus Pt-Ag. Potwierdzają to badania fotoluminescencji, zgodnie z którymi próbka o najwyższej aktywności fotokatalitycznej wykazuje wyraźne wygaszanie emisji, wskazujące na ograniczoną radiacyjną rekombinację par elektron-dziura. Dodatkowo pomiary fotoluminescencji z rozdzielczością czasową (TRPL) wykazują wydłużony średni czas życia nośników dla  $\text{SrTiO}_3@Pt\text{-Ag}_{1.83:1_0.5 \text{ wt.}\%}$  względem niemodyfikowanego  $\text{SrTiO}_3$ , co potwierdza hamowanie procesu rekombinacji.

Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowano mechanizm zachodzącej reakcji fotokatalitycznej. Poziomy Fermiego w metalach szlachetnych (Pt i Ag) są położone niżej niż w półprzewodniku, w związku z czym w wyniku naświetlania promieniowaniem UV wzbudzone elektrony mogą być przekazywane z pasma przewodzenia półprzewodnika do metalu, stanowiącego tym samym pułapkę elektronową.

Zbadano zdolność otrzymanych cząstek typu Janus Pt-Ag do samobieżnego poruszania się w ośrodkach płynnych pod wpływem paliwa chemicznego, jakim jest nadtlenuk wodoru. Ruch cząstek obserwowano przy zastosowaniu transmisyjnej mikroskopii elektronowej w fazie ciekłej w warunkach *in situ* (z ang. *liquid-cell transmission electron microscopy*, LC-TEM). W wyniku przeprowadzonego badania potwierdzono zdolność cząstek Pt-Ag\_1.83:1 do autonomicznego, kierunkowego ruchu, co potwierdza skuteczność napędu chemicznego w warunkach wodnych. Ruch nanocząstek typu Janus Pt-Ag opisywany jest mechanizmem samoelektroforetycznym [152]. Zgodnie z tym mechanizmem, nadtlenuk wodoru ulega reakcjom redoks na anodzie (Ag) i katodzie (Pt), tj. na anodzie Ag zachodzi reakcja utleniania zgodnie z równaniem:



natomiast na katodzie Pt zachodzi reakcja redukcji zgodnie z równaniem:



W konsekwencji rozkład protonów wzdłuż cząstki Pt-Ag jest asymetryczny, co prowadzi do wytworzenia gradientu stężenia jonów oraz różnicy potencjału elektrycznego. W rezultacie generowane jest lokalne pole elektryczne skierowane od srebra do platyny, które napędza naładowane cząstki, powodując ich ruch zgodnie z mechanizmem samoelektroforezy, przeciwdziałając jednocześnie słabszej sile generowanej przez pęcherzyki wydzielającego się tlenu. Ruch nanocząstek utrzymuje się tak długo, jak reakcje redoks generują asymetryczny rozkład jonów w otaczającym roztworze.

Podsumowując:

- opracowano dwuetapową metodę otrzymywania bimetalicznych nanocząstek typu Janus, pełniących funkcję ko-katalizatora, zawierających kubiczne cząstki platyny i kuliste cząstki srebra,
- potwierdzono wpływ wielkości cząstki srebra w strukturze typu Janus Pt-Ag na właściwości fizykochemiczne,
- udowodniono, że zastosowanie nanocząstek typu Janus Pt-Ag w roli ko-katalizatora reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru powoduje ponad 7-krotnie wyższą efektywność procesu w porównaniu do niemodyfikowanego  $SrTiO_3$ ,
- wykazano, że nanocząstki typu Janus Pt-Ag składające się z mniejszych cząstek srebra (20–50 nm) stanowią najbardziej obiecujący ko-katalizator,
- badanie długoterminowej stabilności przeprowadzone dla najbardziej aktywnej próbki wykazało dobrą stabilność (ponad 10 godzin) i aktywność (ok.  $450 \mu\text{mol/g}_{\text{kat}}$ ) podczas długoterminowej reakcji (20 godzin),
- potwierdzono zdolność cząstek Pt-Ag do samobieżnego ruchu aktywowanego za pomocą paliwa chemicznego ( $H_2O_2$ ).

## 6. WNIOSKI

W ramach niniejszej pracy doktorskiej otrzymałam cztery serie nowych nanostruktur hybrydowych do fotokatalitycznego generowania wodoru, o zróżnicowanym składzie, morfologii i właściwościach fizykochemicznych. Kluczowym etapem każdego z badań był dobór warunków syntezy, celem otrzymania struktur o zdefiniowanej morfologii.

Struktury hybrydowe, dzięki swojej złożonej budowie, charakteryzują się występowaniem efektu synergii, powodującego wyższą wydajność fotokatalityczną generowania wodoru w porównaniu z pojedynczymi materiałami półprzewodnikowymi. Nanostruktury hybrydowe zawierające (i) półprzewodnik-metal, (ii) perowskit-szkielet metaloorganiczny oraz (iii) półprzewodnik-cząstki bimetaliczne typu Janus charakteryzują się podwyższoną aktywnością fotokatalityczną pod wpływem promieniowania UV-Vis lub Vis w reakcji generowania wodoru w porównaniu do prostych, jednorodnych materiałów. W ramach pracy potwierdzono, że materiały hybrydowe typu perowskit-szkielet metaloorganiczny charakteryzują się znacznie dłuższą fotostabilnością w stosunku do niemodyfikowanego perowskitu. Udowodniono również, że nanocząstki typu Janus wykazują dobrą stabilność i wysoką efektywność podczas długotrwałego procesu (dla serii Pt-Ag) oraz w czterech cyklach pomiarowych (dla serii ZnS-Ag). Badania wykazały także, że wielkość i ilość cząstek srebra w strukturze typu Janus znacząco wpływa na wydajność fotokatalityczną, przy czym mniejsza ilość i wielkość cząstek srebra w strukturze pozwoliła otrzymać większą ilość wodoru w trakcie reakcji. Ponadto struktury hybrydowe o określonej morfologii typu Janus wykazują znacznie wyższą aktywność fotokatalityczną od struktur „wielogłowych” (zbudowanych z wielu cząstek metalu osadzonych na powierzchni półprzewodnika).

Otrzymane wyniki potwierdzają, że tworzenie nowych materiałów hybrydowych o precyzyjnej kontroli składu i morfologii cząstek może przyczynić się do rozwoju nanotechnologii w kierunku efektywnej produkcji wodoru – ekologicznego paliwa – w reakcji fotokatalitycznej.

## LITERATURA

- [1] C. Martínez de León, P. Molina, C. Ríos, J.J. Brey, Green hydrogen production's impact on sustainable development goals, *Int. J. Hydrogen Energy* 142 (2025) 642–653. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.12.355>.
- [2] Q. Hassan, V.S. Tabar, A.Z. Sameen, H.M. Salman, M. Jaszczur, A review of green hydrogen production based on solar energy; techniques and methods, *Energy Harvest. Syst.* 11 (2024) 20220134. <https://doi.org/10.1515/ehs-2022-0134>.
- [3] X. Yang, Is fossil fuel intensity adversely affecting health improvement and sustainability?, *Resour. Policy* 101 (2025) 105388. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2024.105388>.
- [4] P. Kodgire, Hydrogen - imminent clean and green energy: Hydrogen production technologies life cycle assessment review, *Process Saf. Environ. Prot.* 193 (2025) 483–500. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.11.019>.
- [5] A. Midilli, I. Dincer, Key strategies of hydrogen energy systems for sustainability, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 511–524. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.06.050>.
- [6] M. Moritz, M. Schönfish, S. Schulte, Estimating global production and supply costs for green hydrogen and hydrogen-based green energy commodities, *Int. J. Hydrogen Energy* 48 (2023) 9139–9154. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.046>.
- [7] D. Zheng, Y. Xue, J. Wang, P.S. Varbanov, J.J. Klemeš, C. Yin, Nanocatalysts in photocatalytic water splitting for green hydrogen generation: Challenges and opportunities, *J. Clean. Prod.* 414 (2023) 137700. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137700>.
- [8] J. Liu, N. Ma, W. Wu, Q. He, Recent progress on photocatalytic heterostructures with full solar spectral responses, *Chem. Eng. J.* 393 (2020) 124719. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124719>.
- [9] P. Hota, A. Das, D.K. Maiti, A short review on generation of green fuel hydrogen through water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy* 48 (2023) 523–541. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.264>.
- [10] H. Ahmad, S.K. Kamarudin, L.J. Minggu, M. Kassim, Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 43 (2015) 599–610. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.101>.
- [11] M. Isaacs, J. Garcia-Navarro, W.J. Ong, P. Jiménez-Calvo, Is Photocatalysis the Next Technology to Produce Green Hydrogen to Enable the Net Zero Emissions Goal?, *Glob. Chall.* 7 (2023) 2200165. <https://doi.org/10.1002/gch2.202200165>.
- [12] M. Kumar, N.K. Singh, R.S. Kumar, R. Singh, Production of Green Hydrogen through Photocatalysis, *Towards Sustainable and Green Hydrogen Production by Photocatalysis: Insights into Design and Development of Efficient Materials (Volume 2)*, w: ACS Symposium Series; American Chemical Society (2024) rozdz. 1, s. 1–24. <https://doi.org/10.1021/bk-2024-1468.ch001>.
- [13] M.J. Molaei, Recent advances in hydrogen production through photocatalytic water splitting: A review, *Fuel* 365 (2024) 131159. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131159>.
- [14] K. Villa, J.R. Galán-Mascarós, N. López, E. Palomares, Photocatalytic water splitting: advantages and challenges, *Sustain. Energy Fuels* 5 (2021) 4560–4569. <https://doi.org/10.1039/d1se00808k>.
- [15] A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 253–278. <https://doi.org/10.1039/b800489g>.

- [16] S. Crawford, E. Thimsen, P. Biswas, Impact of Different Electrolytes on Photocatalytic Water Splitting, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) H346. <https://doi.org/10.1149/1.3090177>.
- [17] V. Kumaravel, M.D. Imam, A. Badreldin, R.K. Chava, J.Y. Do, M. Kang, A. Abdel-Wahab, Photocatalytic hydrogen production: Role of sacrificial reagents on the activity of oxide, carbon, and sulfide catalysts, *Catalysts* 9 (2019) 276. <https://doi.org/10.3390/catal9030276>.
- [18] K. Shimura, H. Yoshida, Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2467–2481. <https://doi.org/10.1039/c1ee01120k>.
- [19] K.C. Christoforidis, P. Fornasiero, Photocatalytic Hydrogen Production: A Rift into the Future Energy Supply, *ChemCatChem* 9 (2017) 1523–1544. <https://doi.org/10.1002/cctc.201601659>.
- [20] A. Mills, S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 108 (1997) 1–35. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00118-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00118-4).
- [21] A. Balapure, J. Ray Dutta, R. Ganesan, Recent advances in semiconductor heterojunctions: a detailed review of the fundamentals of photocatalysis, charge transfer mechanism and materials, *RSC Appl. Interfaces* 1 (2024) 43–69. <https://doi.org/10.1039/d3if00126a>.
- [22] J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, Heterojunction Photocatalysts, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1601694. <https://doi.org/10.1002/adma.201601694>.
- [23] D. Salazar-Marín, G. Oza, J.A.D. Real, A. Cervantes-Urbe, H. Pérez-Vidal, M.K. Kesarla, J.G.T. Torres, S. Godavarthi, Distinguishing between type II and S-scheme heterojunction materials: A comprehensive review, *Appl. Surf. Sci. Adv.* 19 (2024) 100536. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100536>.
- [24] Q. Xu, L. Zhang, B. Cheng, J. Fan, J. Yu, S-Scheme Heterojunction Photocatalyst, *Chem* 6 (2020) 1543–1559. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.06.010>.
- [25] Ş. Neaţu, J.A. Maciá-Agulló, H. Garcia, Solar light photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction: General considerations and selected bench-mark photocatalysts, *Int. J. Mol. Sci.* 15 (2014) 5246–5262. <https://doi.org/10.3390/ijms15045246>.
- [26] M.H. Farooq, I. Aslam, A. Shuaib, H.S. Anam, M. Rizwan, Q. Kanwal, Band gap engineering for improved photocatalytic performance of CuS/TiO<sub>2</sub> composites under solar light irradiation, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 33 (2019) 561–571. <https://doi.org/10.4314/bcse.v33i3.16>.
- [27] G.L. Chiarello, E. Selli, 8 – Photocatalytic production of hydrogen, w: *Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution*; red. A. Basile, A. Iulianelli; Woodhead Publishing (2014) 216–247. <https://doi.org/10.1533/9780857097736.2.216>.
- [28] H. Deng, C. Qin, K. Pei, G. Wu, M. Wang, H. Ni, P. Ye, TiO<sub>2</sub>/reduced hydroxylated graphene nanocomposite photocatalysts: Improved electron–hole separation and migration, *Mater. Chem. Phys.* 270 (2021) 124796. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124796>.
- [29] M.A. Hassaan, M.A. El-Nemr, M.R. Elkatory, S. Ragab, V.C. Niculescu, A. El Nemr, Principles of Photocatalysts and Their Different Applications: A Review, *Top. Curr. Chem.* 381 (2023) 31. <https://doi.org/10.1007/s41061-023-00444-7>.
- [30] C. Yuan, X. Zou, F. He, Y. Dong, Y. Cui, H. Ge, Y. Hou, Constructing an S-Scheme Heterojunction between CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and an In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for Enhanced Photocatalytic Activity, *Adv. Energy Sustain. Res.* 3 (2022) 2200012. <https://doi.org/10.1002/aesr.202200012>.

- [31] S. Manchwari, J. Khatter, R.P. Chauhan, Enhanced photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub>/CdS nanocomposites by manipulating CdS suspension on TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Inorg. Chem. Commun.* 146 (2022) 110082. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110082>.
- [32] Y. Lu, X. Wang, Y. Zhang, S. Ren, Y. Mei, L. Xu, Synthesis and Mechanism of Z-Scheme Heterojunction Photocatalyst MoS<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>, *Catalysts* 15 (2025) 3. <https://doi.org/10.3390/catal15010003>.
- [33] S. Khosravi, N. Chaibakhsh, S. Jafari, M. Nilkar, Enhanced photocatalytic activity of ZnS/TiO<sub>2</sub> nanocomposite by nitrogen and tetrafluoromethane plasma treatments, *Sci. Rep.* 14 (2024) 28385. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-78009-x>.
- [34] X. Wang, G. Liu, Z.G. Chen, F. Li, L. Wang, G.Q. Lu, H.M. Cheng, Enhanced photocatalytic hydrogen evolution by prolonging the lifetime of carriers in ZnO/CdS heterostructures, *Chem. Commun.* (2009) 3452–3454. <https://doi.org/10.1039/b904668b>.
- [35] Z. Zheng, T. Wang, F. Han, Q. Yang, B. Li, Synthesis of Ni modified Au@CdS core-shell nanostructures for enhancing photocatalytic coproduction of hydrogen and benzaldehyde under visible light, *J. Colloid Interface Sci.* 606 (2022) 47–56. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.07.150>.
- [36] L. Liu, Y. Qi, J. Hu, W. An, S. Lin, Y. Liang, W. Cui, Stable Cu<sub>2</sub>O@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> core@shell nanostructures: Efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution, *Mater. Lett.* 158 (2015) 278–281. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.06.034>.
- [37] R. Chen, S. Ding, B. Wang, X. Ren, Preparation of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> Novel Core-Shell Photocatalyst by Ultrasonic Method and Its Photocatalytic Degradation Activity, *Coatings* 12 (2022) 1407. <https://doi.org/10.3390/coatings12101407>.
- [38] S. Liu, X. Wang, K. Wang, R. Lv, Y. Xu, ZnO/ZnS-PdS core/shell nanorods: Synthesis, characterization and application for photocatalytic hydrogen production from a glycerol/water solution, *Appl. Surf. Sci.* 283 (2013) 732–739. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.009>.
- [39] C. Jiang, L. Zhang, F. Gao, X. Huang, R. Lei, Y. Ye, J. Yuan, P. Liu, Promoting photocatalytic hydrogen production by a core-shell CdS@MoO<sub>x</sub> photocatalyst connected by an S-Mo “bridge,” *Catal. Sci. Technol.* 10 (2020) 1368–1375. <https://doi.org/10.1039/c9cy02492a>.
- [40] T. Zhou, M. Tian, S. Xu, Y. Feng, Y. Huo, Y. Zhang, J. Ma, T. Jiao, Integration of quantum dots into COFs for effectively improving the photocatalytic hydrogen production performance, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 722 (2025) 137322. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2025.137322>.
- [41] C. Wang, F. Zheng, L. Zhang, J. Yang, P. Dong, Insight into the role of graphene quantum dots on the boosted photocatalytic H<sub>2</sub> production performance of a covalent organic framework, *Appl. Surf. Sci.* 640 (2023) 158383. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158383>.
- [42] W. Wang, K. Huang, B. Shao, S. Shang, Z. Jia, X. Zhao, J. Hu, Carbon quantum dot boots the photocatalytic overall hydrogen peroxide production on triazine-based covalent organic framework, *Catal. Today* 459 (2025) 115399. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2025.115399>.
- [43] S. Dong, Z. Tan, Q. Chen, G. Huang, L. Wu, J. Bi, Cobalt quantum dots as electron collectors in ultra-narrow bandgap dioxin linked covalent organic frameworks for boosting photocatalytic solar-to-fuel conversion, *J. Colloid Interface Sci.* 628 (2022) 573–582. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.08.047>.

- [44] Y. He, P. Hu, J. Zhang, G. Liang, J. Yu, F. Xu, Boosting Artificial Photosynthesis: CO<sub>2</sub> Chemisorption and S-Scheme Charge Separation via Anchoring Inorganic QDs on COFs, *ACS Catal.* 14 (2024) 1951–1961. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c00026>.
- [45] Q. Hao, Z. Mo, Z. Chen, X. She, Y. Xu, Y. Song, H. Ji, X. Wu, S. Yuan, H. Xu, H. Li, 0D/2D Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quantum dots/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for enhanced visible-light-driven photocatalysis, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 541 (2018) 188–194. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.01.023>.
- [46] Y. Feng, D. Chen, Y. Zhong, Z. He, S. Ma, H. Ding, W. Ao, X. Wu, M. Niu, A Lead-Free 0D/2D Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> S-Scheme Heterojunction for Efficient Photoreduction of CO<sub>2</sub>, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 15 (2022) 9221–9230. <https://doi.org/10.1021/acsaami.2c19703>.
- [47] D. Ma, J.W. Shi, Y. Zou, Z. Fan, X. Ji, C. Niu, Highly Efficient Photocatalyst Based on a CdS Quantum Dots/ZnO Nanosheets 0D/2D Heterojunction for Hydrogen Evolution from Water Splitting, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 25377–25386. <https://doi.org/10.1021/acsaami.7b08407>.
- [48] J. Wang, J. Wang, N. Li, X. Du, J. Ma, C. He, Z. Li, Direct Z-Scheme 0D/2D Heterojunction of CsPbBr<sub>3</sub> Quantum Dots/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Nanosheets for Efficient Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 31477–31485. <https://doi.org/10.1021/acsaami.0c08152>.
- [49] Y. Yang, B. Mao, G. Gong, D. Li, Y. Liu, W. Cao, L. Xing, J. Zeng, W. Shi, S. Yuan, In-situ growth of Zn–AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> quantum dots on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> towards 0D/2D heterostructured photocatalysts with enhanced hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 15882–15891. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.102>.
- [50] F. Dong, H. Wang, G. Sen, Z. Wu, S.C. Lee, Enhanced visible light photocatalytic activity of novel Pt/C-doped TiO<sub>2</sub>/PtCl<sub>4</sub> three-component nanojunction system for degradation of toluene in air, *J. Hazard. Mater.* 187 (2011) 509–516. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.062>.
- [51] K. Awa, S.I. Naya, M. Fujishima, H. Tada, A Three-Component Plasmonic Photocatalyst Consisting of Gold Nanoparticle and TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> Nanohybrid with Heteroepitaxial Junction: Hydrogen Peroxide Synthesis, *J. Phys. Chem. C* 124 (2020) 7797–7802. <https://doi.org/10.1021/acsc.jpc.9b11875>.
- [52] G. Dong, Y. Zhang, Y. Wang, Q. Deng, C. Qin, Y. Hu, Y. Zhou, G. Tian, Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Quantum Dots Modified 3D/2D TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> S-Scheme Heterostructures for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution, *ACS Appl. Energy Mater.* 4 (2021) 14342–14351. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c03019>.
- [53] X. Gao, Y. Shang, L. Liu, W. Nie, A plasmonic Z-scheme three-component photocatalyst g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag/LaFeO<sub>3</sub> with enhanced visible-light photocatalytic activities, *Opt. Mater.* 88 (2019) 229–237. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.11.030>.
- [54] C. Noda, Y. Asakura, K. Shiraki, A. Yamakata, S. Yin, Synthesis of three-component C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/rGO/C-TiO<sub>2</sub> photocatalyst with enhanced visible-light responsive photocatalytic deNO<sub>x</sub> activity, *Chem. Eng. J.* 390 (2020) 124616. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124616>.
- [55] Z. Yin, W. Zhen, X. Ning, Z. Han, G. Lu, Stability enhancement of an integrated ZnO/Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>/SrTiO<sub>3</sub> photocatalyst for photocatalytic overall water splitting, *Catal. Sci. Technol.* 15 (2025) 4259–4265. <https://doi.org/10.1039/D5CY00427F>.
- [56] X. Zhang, M. He, H. Fang, J. Bao, X. Bu, C. Yang, X. Sheng, B. Wu, Z. Zhang, Y. Zhou, Additional electron transfer channels of thermostable 0D Cs(Pb: Pt)Br<sub>3</sub> perovskite quantum

- dots /2D accordion-like Ni-MOF nanojunction for photocatalytic H<sub>2</sub> evolution, *Int. J. Hydrogen Energy* 47 (2022) 40860–40871. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.174>.
- [57] A. Asadi, N. Khosroshahi, Mahdi hosseinpour, V. Safarifard, Engineering water-stable metal halide perovskite/MOF-808 heterojunction through mechanochemical method: S-scheme photocatalytic system for multifunctional applications, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 165 (2023) 107707. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.107707>.
- [58] S. Feng, S. Ning, L. Wang, J. Zhao, J. Ou, Z. Wu, S. Luo, Z. Lin, K. Yan, C. Wu, Y. Xu, Modifying CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) with a Zeolitic Imidazolate Framework through Mechanical Milling for Aqueous Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution, *ACS Appl. Energy Mater.* 5 (2022) 6248–6255. <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c00615>.
- [59] Z.C. Kong, J.F. Liao, Y.J. Dong, Y.F. Xu, H.Y. Chen, D. Bin Kuang, C.Y. Su, Core@shell CsPbBr<sub>3</sub>@zeolitic imidazolate framework nanocomposite for efficient photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction, *ACS Energy Lett.* 3 (2018) 2656–2662. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.8b01658>.
- [60] Y.Y. Wang, X.Y. Ji, M. Yu, J. Tao, Confining lead-free perovskite quantum dots in metal-organic frameworks for visible light-driven proton reduction, *Mater. Chem. Front.* 5 (2021) 7796–7807. <https://doi.org/10.1039/d1qm01006a>.
- [61] X.D. Liu, K. Chen, S. Ma, Z.H. Hao, S. Liang, L. Zhou, Q.Q. Wang, Synthesis of Au/CdSe Janus Nanoparticles with Efficient Charge Transfer for Improving Photocatalytic Hydrogen Generation, *Nanoscale Res. Lett.* 14 (2019) 349. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3185-6>.
- [62] H. Ma, X. Wu, X. Li, J. Liu, H. Dong, Y. Liu, L. Niu, F. Zhang, W. Wang, C. Shao, X. Li, Y. Liu, Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction to Ethanol by ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO Janus Hollow Nanofibers, *Inorg. Chem.* 63 (2024) 15735–15751. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c01643>.
- [63] P. Li, Z. Wei, T. Wu, Q. Peng, Y. Li, Au-ZnO hybrid nanopyramids and their photocatalytic properties, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 5660–5663. <https://doi.org/10.1021/ja111102u>.
- [64] W.K. Jo, S. Kumar, P. Yadav, S. Tonda, In situ phase transformation synthesis of unique Janus Ag<sub>2</sub>O/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> heterojunction photocatalyst with improved photocatalytic properties, *Appl. Surf. Sci.* 445 (2018) 555–562. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.194>.
- [65] A. Gołębiewska, H. Głowienke, W. Lisowski, O. Cavdar, G. Trykowski, T Klimczuk, A. Zaleska-Medynska, The influence of the size of a one-faced metallic head in Janus nanoparticles as a co-catalyst on the photocatalytic efficiency of hydrogen evolution under vis light irradiation, *Int. J. Hydrogen Energy* 48 (2023) 28034–28047. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.372>.
- [66] Z.Y. Chen, N.Y. Huang, Q. Xu, Metal halide perovskite materials in photocatalysis: Design strategies and applications, *Coord. Chem. Rev.* 481 (2023) 215031. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215031>.
- [67] Y. Feng, D. Chen, M. Niu, Y. Zhong, H. Ding, Y. Hu, X. Wu, Z. Yuan, Recent progress in metal halide perovskite-based photocatalysts: physicochemical properties, synthetic strategies, and solar-driven applications, *J. Mater. Chem. A Mater.* 11 (2023) 22058–22086. <https://doi.org/10.1039/d3ta04149b>.
- [68] J.T. DuBose, P. V. Kamat, Efficacy of Perovskite Photocatalysis: Challenges to Overcome, *ACS Energy Lett.* 7 (2022) 1994–2011. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.2c00765>.

- [69] F. Temerov, Y. Baghdadi, E. Rattner, S. Eslava, A Review on Halide Perovskite-Based Photocatalysts: Key Factors and Challenges, *ACS Appl. Energy Mater.* 5 (2022) 14605–14637. <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c02680>.
- [70] Z.Y. Chen, Q.L. Hong, H.X. Zhang, J. Zhang, Composite of CsPbBr<sub>3</sub> with Boron Imidazolate Frameworks as an Efficient Visible-Light Photocatalyst for CO<sub>2</sub> Reduction, *ACS Appl. Energy Mater.* 5 (2022) 1175–1182. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c03552>.
- [71] N. Li, X. Chen, J. Wang, X. Liang, L. Ma, X. Jing, D.L. Chen, Z. Li, ZnSe Nanorods-CsSnCl<sub>3</sub> Perovskite Heterojunction Composite for Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction, *ACS Nano* 16 (2022) 3332–3340. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c11442>.
- [72] C. Zhao, W. Xiong, J. Luo, W. Ouyang, C. Shi, Y. Zhou, G. Chang, A. Pan, Fabricating a Z-Scheme Heterojunction of CTF@Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub> Nanocomposites for Enhanced and Selective Photocatalytic Oxidation of Benzyl Alcohol, *Inorg. Chem.* 64 (2025) 4766–4772. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c05284>.
- [73] S. Tasleem, M. Tahir, Constructing LaxCoyO<sub>3</sub> Perovskite Anchored 3D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Hollow Tube Heterojunction with Proficient Interface Charge Separation for Stimulating Photocatalytic H<sub>2</sub> Production, *Energy Fuels* 35 (2021) 9727–9746. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00512>.
- [74] Y. Jiang, Z. Wang, W. Yang, P. Yang, X. Feng, P. Qin, F. Huang, Lead-Free Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> S-Scheme Heterojunction for Efficient Photocatalytic Antibiotic Rifampicin Degradation, *Nano Lett.* 24 (2024) 12597–12604. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.4c03648>.
- [75] H. Ran, D. Wu, W. Chen, Y. Liu, L. Gao, J. Zhou, B. Gao, J. Lai, H. Luo, F. Kuang, M. Mo, Z. Luo, F. Dong, H. Ma, Q. Zhang, F. Ling, B. Sun, X. Tang, Ligand-engineered Cu-based halide perovskite for highly efficient near-infrared photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction, *Appl. Catal. B Environ. Energy* 352 (2024) 124048. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.124048>.
- [76] Y. Huang, J. Yu, Z. Wu, B. Li, M. Li, All-inorganic lead halide perovskites for photocatalysis: a review, *RSC Adv.* 14 (2024) 4946–4965. <https://doi.org/10.1039/d3ra07998h>.
- [77] K.A. Huynh, D.L.T. Nguyen, V.H. Nguyen, D.V.N. Vo, Q.T. Trinh, T.P. Nguyen, S.Y. Kim, Q. Van Le, Halide perovskite photocatalysis: progress and perspectives, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 95 (2020) 2579–2596. <https://doi.org/10.1002/jctb.6342>.
- [78] S. Tasleem, M. Tahir, Current trends in strategies to improve photocatalytic performance of perovskites materials for solar to hydrogen production, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 132 (2020) 110073. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110073>.
- [79] J. Luo, W. Zhang, H. Yang, Q. Fan, F. Xiong, S. Liu, D.S. Li, B. Liu, Halide perovskite composites for photocatalysis: A mini review, *EcoMat* 3 (2021) e12079. <https://doi.org/10.1002/eom2.12079>.
- [80] S. Jan, A. Sharma, O.H. Wani, S.J.U. Islam, S.A. Shah, W. Bi, A.A. Bhat, Efficient Photocatalytic Degradation of Ibuprofen from Aquatic Waste Using a Microwave Synthesized MoS<sub>2</sub>@Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub> Nanocomposite, *Langmuir* 41 (2025) 12690–12703. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5c00882>.
- [81] Q. Zheng, J. Wang, X. Li, Y. Bai, Y. Li, J. Wang, Y. Shi, X. Jiang, Z. Li, Surface Halogen Compensation on CsPbBr<sub>3</sub> Nanocrystals with SOBr<sub>2</sub> for Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction, *ACS Mater. Lett.* 4 (2022) 1638–1645. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.2c00482>.

- [82] A. Pan, X. Ma, S. Huang, Y. Wu, M. Jia, Y. Shi, Y. Liu, P. Wangyang, L. He, Y. Liu, CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Nanocrystal Grown on MXene Nanosheets for Enhanced Photoelectric Detection and Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction, *J. Phys. Chem. Lett.* 10 (2019) 6590–6597. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b02605>.
- [83] L. Xiong, M. Xu, J. Wang, Z. Chen, L. Li, F. Yang, Q. Zhang, G. Jiang, Z. Li, Passivating Defects and Constructing Catalytic Sites on CsPbBr<sub>3</sub> with ZnBr<sub>2</sub> for Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction, *Inorg. Chem.* 63 (2024) 12703–12707. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c02313>.
- [84] Y. Wang, Q. Wang, G. Jiang, Q. Zhang, J. Wang, Z. Li, CsPbBr<sub>3</sub> Nanocrystals Stabilized by Lead Oxysalts for Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction, *ACS Appl. Nano Mater.* 6 (2023) 5087–5092. <https://doi.org/10.1021/acsnm.3c00273>.
- [85] T. Wang, D. Yue, X. Li, Y. Zhao, Lead-free Double Perovskite Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>/RGO Composite for Efficient Visible Light Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution, *Appl. Catal. B* 268 (2020) 118399. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118399>.
- [86] Y. Jiang, K. Li, X. Wu, M. Zhu, H. Zhang, K. Zhang, Y. Wang, K.P. Loh, Y. Shi, Q.H. Xu, In Situ Synthesis of Lead-Free Halide Perovskite Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> Supported on Nitrogen-Doped Carbon for Efficient Hydrogen Evolution in Aqueous HBr Solution, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (2021) 10037–10046. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c21588>.
- [87] M. Knezevic, V.D. Quach, I. Lampre, M. Erard, P. Pernot, D. Berardan, C. Colbeau-Justin, M.N. Ghazzal, Adjusting the band gap of CsPbBr<sub>3-y</sub>X<sub>y</sub> (X = Cl, I) for optimal interfacial charge transfer and enhanced photocatalytic hydrogen generation, *J. Mater. Chem. A* 11 (2023) 6226–6236. <https://doi.org/10.1039/d2ta09920a>.
- [88] Y.H. Chen, J.K. Ye, Y.J. Chang, T.W. Liu, Y.H. Chuang, W.R. Liu, S.H. Liu, Y.C. Pu, Mechanisms behind photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction by CsPbBr<sub>3</sub> perovskite-graphene-based nanoheterostructures, *Appl. Catal. B* 284 (2021) 119751. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119751>.
- [89] Y.F. Xu, M.Z. Yang, B.X. Chen, X.D. Wang, H.Y. Chen, D. Bin Kuang, C.Y. Su, A CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Quantum Dot/Graphene Oxide Composite for Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 5660–5663. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b00489>.
- [90] M. Li, J. Xu, Y. Song, Y. Li, J. Wang, F. Chen, Construction of CsPbBr<sub>3</sub>/carboxyl-modified rGO heterostructures for efficient photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to methanol, *CrystEngComm* 26 (2024) 1994–2002. <https://doi.org/10.1039/d4ce00036f>.
- [91] T. Chen, M. Li, L. Shen, M.B.J. Roeffaers, B. Weng, H. Zhu, Z. Chen, D. Yu, X. Pan, M.Q. Yang, Q. Qian, Photocatalytic Anaerobic Oxidation of Aromatic Alcohols Coupled With H<sub>2</sub> Production Over CsPbBr<sub>3</sub>/GO-Pt Catalysts, *Front. Chem.* 10 (2022) 833784. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.833784>.
- [92] Y. Zhang, Z. Sun, Z. Wang, Y. Zang, X. Tao, Efficient and long-term photocatalytic H<sub>2</sub> evolution stability enabled by Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>/MoS<sub>2</sub> in aqueous HBr solution, *Int. J. Hydrogen Energy* 47 (2022) 8829–8840. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.255>.
- [93] R. Cheng, J.A. Steele, M.B.J. Roeffaers, J. Hofkens, E. Debroye, Dual-Channel Charge Carrier Transfer in CsPbX<sub>3</sub> Perovskite/W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> Composites for Selective Photocatalytic Benzyl Alcohol Oxidation, *ACS Appl. Energy Mater.* 4 (2021) 3460–3468. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c03215>.
- [94] T. Chen, M. Zhou, W. Chen, Y. Zhang, S. Ou, Y. Liu, Cs<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub> double perovskite quantum dots decorated with Ag nanoparticles for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction, *Sustain. Energy Fuels* 5 (2021) 3598–3605. <https://doi.org/10.1039/d1se00754h>.

- [95] Y.X. Chen, Y.F. Xu, X.D. Wang, H.Y. Chen, D. Bin Kuang, Solvent selection and Pt decoration towards enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction over CsPbBr<sub>3</sub> perovskite single crystals, *Sustain. Energy Fuels* 4 (2020) 2249–2255. <https://doi.org/10.1039/c9se01218d>.
- [96] J.F. Liao, Y.T. Cai, J.Y. Li, Y. Jiang, X.D. Wang, H.Y. Chen, D. Bin Kuang, Plasmonic CsPbBr<sub>3</sub>–Au nanocomposite for excitation wavelength dependent photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction, *J. Energy Chem.* 53 (2020) 309–315. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.04.017>.
- [97] A. Altaf, I. Khan, A. Khan, S. Sadiq, M. Humayun, S. Khan, S. Zaman, A. Khan, R.A. Abumousa, M. Bououdina, Metal/Covalent Organic Framework Encapsulated Lead-Free Halide Perovskite Hybrid Nanocatalysts: Multifunctional Applications, Design, Recent Trends, Challenges, and Prospects, *ACS Omega* 9 (2024) 34220–34242. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c04532>.
- [98] X. Wang, Y. Peng, S. Yang, H.G. Yang, Y. Hou, Recent progress in metal halide perovskite photocatalysts for hydrogen evolution, *Mater. Chem. Front.* 7 (2023) 4635–4657. <https://doi.org/10.1039/d3qm00477e>.
- [99] J. Yuan, H. Liu, S. Wang, X. Li, How to apply metal halide perovskites to photocatalysis: Challenges and development, *Nanoscale* 13 (2021) 10281–10304. <https://doi.org/10.1039/d0nr07716j>.
- [100] C. Zhao, H. Song, Y. Chen, W. Xiong, M. Hu, Y. Wu, Y. Zhang, L. He, Y. Liu, A. Pan, Stable and Recyclable Photocatalysts of CsPbBr<sub>3</sub>@MSNs Nanocomposites for Photoinduced Electron Transfer RAFT Polymerization, *ACS Energy Lett.* 7 (2022) 4389–4397. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.2c02293>.
- [101] R. Cheng, H. Jin, M.B.J. Roeffaers, J. Hofkens, E. Debroye, Incorporation of Cesium Lead Halide Perovskites into g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction, *ACS Omega* 5 (2020) 24495–24503. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02960>.
- [102] S.R. Xu, J. Le Li, Q.L. Mo, K. Wang, G. Wu, Y. Xiao, X.Z. Ge, F.X. Xiao, Steering Photocatalytic CO<sub>2</sub> Conversion over CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Nanocrystals by Coupling with Transition-Metal Chalcogenides, *Inorg. Chem.* 61 (2022) 17828–17837. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03148>.
- [103] L. Ding, C. Shen, Y. Zhao, Y. Chen, L. Yuan, H. Yang, X. Liang, W. Xiang, L. Li, CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals glass facilitated with Zn ions for photocatalytic hydrogen production via H<sub>2</sub>O splitting, *Mol. Catal.* 483 (2020) 110764. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110764>.
- [104] A. Walther, A.H.E. Müller, Janus particles, *Soft Matter* 4 (2008) 663–668. <https://doi.org/10.1039/b718131k>.
- [105] Y. Zhou, F. Shen, S. Zhang, Q. Zhao, Z. Xu, H. Chen, Synthesis of Methyl-Capped TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Janus Pickering Emulsifiers for Selective Photodegradation of Water-Soluble Dyes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 29876–29882. <https://doi.org/10.1021/acsaami.0c01064>.
- [106] Z. Wang, X. Sun, H. Zhao, S. Yang, X. Xie, L. Shi, B. Dong, C. Xia, L. Cao, Selective cation exchange in colloidal Janus-type Cu<sub>2-x</sub>S/CuInS<sub>2</sub> heteronanorods for boosting photocatalytic hydrogen production, *J. Colloid Interface Sci.* 695 (2025) 137768. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2025.137768>.
- [107] X. Guo, S. Liu, W. Wang, C. Zhu, C. Li, Y. Yang, Q. Tian, Y. Liu, Enhanced photocatalytic hydrogen production activity of Janus Cu<sub>1.94</sub>S-ZnS spherical nanoheterostructures, *J. Colloid Interface Sci.* 600 (2021) 838–846. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.05.073>.

- [108] R. Fu, L. Li, X. Li, B. Li, C. Shao, Z. Liu, A. Shen, Photogenerated carrier separation and localized surface plasmon resonance in SnS<sub>2</sub>@AuNPs Janus heterostructures for enhanced visible light catalysis, *Mater. Chem. Phys.* 267 (2021) 124702. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124702>.
- [109] H. Jia, M. Zhao, A. Du, Y. Dou, C.Y. Zhang, Symmetry-breaking synthesis of Janus Au/CeO<sub>2</sub> nanostructures for visible-light nitrogen photofixation, *Chem. Sci.* 13 (2022) 13060–13067. <https://doi.org/10.1039/d2sc03863c>.
- [110] K.X. Yao, X. Liu, L. Zhao, H.C. Zeng, Y. Han, Site-specific growth of Au particles on ZnO nanopillars under ultraviolet illumination, *Nanoscale* 3 (2011) 4195–4200. <https://doi.org/10.1039/c1nr10685f>.
- [111] S. Kumar, Structural Evolution of Iron-Copper (Fe-Cu) Bimetallic Janus Nanoparticles during Solidification: An Atomistic Investigation, *J. Phys. Chem. C* 124 (2020) 1053–1063. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08411>.
- [112] Y. Song, K. Liu, S. Chen, AgAu Bimetallic Janus Nanoparticles and Their Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction in Alkaline Media, *Langmuir* 28 (2012) 17143–17152. <https://doi.org/10.1021/la303513x>.
- [113] X. Cai, J. Wang, R. Wang, A. Wang, S. Zhong, J. Chen, S. Bai, Interface engineering on Janus Pd-Au heterojunction co-catalysts for selective photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub>, *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 5266–5276. <https://doi.org/10.1039/c9ta00172g>.
- [114] A. Holmes, H. Laval, M. Schmutz, S. Blanc, J. Allouche, B. Watts, G. Wantz, N.P. Holmes, K. Hirakawa, E. Deniau, S. Chambon, C. Lartigau-Dagron, A. Bousquet, Janus organic semiconductor nanoparticles prepared by simple nanoprecipitation, *Mater. Today Chem.* 26 (2022) 101229. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101229>.
- [115] Z. Ni, D. Zhang, S. Zhen, X. Liang, X. Gong, Z. Zhao, D. Ding, G. Feng, B.Z. Tang, NIR light-driven pure organic Janus-like nanoparticles for thermophoresis-enhanced photothermal therapy, *Biomaterials* 301 (2023) 122261. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2023.122261>.
- [116] K. Missaoui, G. Wantz, T. Toupance, S. Chambon, A. Kuhn, Targeted design of organic Janus particles for improved photocatalytic hydrogen evolution, *Chem. Sci.* 16 (2025) 10691–10700. <https://doi.org/10.1039/d5sc00802f>.
- [117] A. Chauhan, M. Rastogi, P. Scheier, C. Bowen, R.V. Kumar, R. Vaish, Janus nanostructures for heterogeneous photocatalysis, *Appl. Phys. Rev.* 5 (2018) 041111. <https://doi.org/10.1063/1.5039926>.
- [118] F. Jiang, Q. Tian, M. Tang, Z. Chen, J. Yang, J. Hu, One-pot synthesis of large-scaled Janus Ag-Ag<sub>2</sub>S nanoparticles and their photocatalytic properties, *CrystEngComm* 13 (2011) 7189–7193. <https://doi.org/10.1039/c1ce05632h>.
- [119] Z.W. Seh, S. Liu, M. Low, S.Y. Zhang, Z. Liu, A. Mlayah, M.Y. Han, Janus Au-TiO<sub>2</sub> photocatalysts with strong localization of plasmonic near-fields for efficient visible-light hydrogen generation, *Adv. Mater.* 24 (2012) 2310–2314. <https://doi.org/10.1002/adma.201104241>.
- [120] J. Zhang, X. Jin, P.I. Morales-Guzman, X. Yu, H. Liu, H. Zhang, L. Razzari, J.P. Claverie, Engineering the Absorption and Field Enhancement Properties of Au-TiO<sub>2</sub> Nanohybrids via Whispering Gallery Mode Resonances for Photocatalytic Water Splitting, *ACS Nano* 10 (2016) 4496–4503. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b00263>.

- [121] C. Zhang, C. Xue, Ligand-assisted morphology regulation of AuNi bimetallic nanocrystals for efficient hydrogen evolution, *RSC Adv.* 13 (2023) 1229–1235. <https://doi.org/10.1039/d2ra06325e>.
- [122] Y. Chen, A. Agrelo-Lestón, I. Burgués-Ceballos, J. Llorca, L. Soler, Bimetallic Nanoparticles as Cocatalysts for Photocatalytic Hydrogen Production, *Adv. Funct. Mater.* 36 (2025) e06279. <https://doi.org/10.1002/adfm.202506279>.
- [123] W.W. Liu, J. Pan, R.F. Peng, Shape-dependent hydrogen generation performance of PtPd bimetallic co-catalyst coupled with C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst, *Rare Met.* 40 (2021) 3554–3560. <https://doi.org/10.1007/s12598-021-01705-4>.
- [124] Z. Cao, L. Yang, H. Chen, C. Xu, D. Qi, S. Zhu, U. Ziener, Preparation of Au/TiO<sub>2</sub> nanocomposite particles with high visible-light photocatalytic activity in inverse miniemulsions, *Colloid Polym. Sci.* 293 (2015) 277–288. <https://doi.org/10.1007/s00396-014-3412-8>.
- [125] F. Mou, L. Xu, H. Ma, J. Guan, D.R. Chen, S. Wang, Facile preparation of magnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Janus hollow bowls with efficient visible-light photocatalytic activities by asymmetric shrinkage, *Nanoscale* 4 (2012) 4650–4657. <https://doi.org/10.1039/c2nr30733b>.
- [126] V. Sharma, S. Kumar, V. Krishnan, Clustered Au on TiO<sub>2</sub> Snowman-Like Nanoassemblies for Photocatalytic Applications, *ChemistrySelect* 1 (2016) 2963–2970. <https://doi.org/10.1002/slct.201600671>.
- [127] X. Fu, J. Liu, H. Yang, J. Sun, X. Li, X. Zhang, Y. Jia, Arrays of Au-TiO<sub>2</sub> Janus-like nanoparticles fabricated by block copolymer templates and their photocatalytic activity in the degradation of methylene blue, *Mater. Chem. Phys.* 130 (2011) 334–339. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.06.054>.
- [128] M. Liu, J. Jiang, H. Tan, B. Chen, J. Ou, H. Wang, J. Sun, L. Liu, F. Wang, J. Gao, C. Liu, F. Peng, Y. Liu, Y. Tu, Light-driven Au-ZnO nanorod motors for enhanced photocatalytic degradation of tetracycline, *Nanoscale* 14 (2022) 12804–12813. <https://doi.org/10.1039/d2nr02441a>.
- [129] L. Liu, T.D. Dao, R. Kodiyath, Q. Kang, H. Abe, T. Nagao, J. Ye, Plasmonic janus-composite photocatalyst comprising Au and C-TiO<sub>2</sub> for enhanced aerobic oxidation over a broad visible-light range, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 7754–7762. <https://doi.org/10.1002/adfm.201402088>.
- [130] D. Zheng, X. Cao, X. Wang, Precise Formation of a Hollow Carbon Nitride Structure with a Janus Surface To Promote Water Splitting by Photoredox Catalysis, *Angew. Chem.* 128 (2016) 11684–11688. <https://doi.org/10.1002/ange.201606102>.
- [131] F. Mou, C. Chen, J. Guan, D.R. Chen, H. Jing, Oppositely charged twin-head electrospray: A general strategy for building Janus particles with controlled structures, *Nanoscale* 5 (2013) 2055–2064. <https://doi.org/10.1039/c2nr33523a>.
- [132] Q. Yuan, D. Liu, N. Zhang, W. Ye, H. Ju, L. Shi, R. Long, J. Zhu, Y. Xiong, Noble-Metal-Free Janus-like Structures by Cation Exchange for Z-Scheme Photocatalytic Water Splitting under Broadband Light Irradiation, *Angew. Chem.* 129 (2017) 4270–4274. <https://doi.org/10.1002/ange.201700150>.
- [133] D. Yang, M. Cao, Q. Zhong, P. Li, X. Zhang, Q. Zhang, All-inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals: Synthesis, surface engineering and applications, *J. Mater. Chem. C* 7 (2019) 757–789. <https://doi.org/10.1039/c8tc04381g>.
- [134] M. Tai, C.F.J. Lau, H. Lin, Z. Wang, Advances in Phase Stability of Cesium Lead Halide Perovskites, *Sol. RRL* 4 (2020) 2000495. <https://doi.org/10.1002/solr.202000495>.

- [135] Z.D. Lian, B. Wang, Z.S. Wu, H. Lin, S.S. Yan, J.L. Li, K. Zhang, Q.G. Zeng, J.C. Xu, S. Chen, S.P. Wang, K.W. Ng, Highly Stable CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Nanocrystals Encapsulated in Metal-Organic Frameworks for White Light-Emitting Diodes, *ACS Appl. Nano Mater.* 6 (2023) 1808–1816. <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c04758>.
- [136] X.P. Wu, L. Gagliardi, D.G. Truhlar, Cerium Metal-Organic Framework for Photocatalysis, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 7904–7912. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b03613>.
- [137] P. Parnicka, W. Lisowski, T. Klimczuk, A. Mikolajczyk, A. Zaleska-Medynska, A novel (Ti/Ce)UiO-X MOFs@TiO<sub>2</sub> heterojunction for enhanced photocatalytic performance: Boosting via Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> and Ti<sup>4+</sup>/Ti<sup>3+</sup> redox mediators, *Appl. Catal. B* 310 (2022) 121349. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121349>.
- [138] Y. Wang, H. Jin, Y. Li, J. Fang, C. Chen, Ce-based organic framework enhanced the hydrogen evolution ability of ZnCdS photocatalyst, *Int. J. Hydrogen Energy* 47 (2022) 962–970. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.090>.
- [139] S. Banakhjasteh, S. Beckert, R. Gläser, Modification of SrTiO<sub>3</sub> as a photocatalyst for hydrogen evolution from aqueous methanol solution, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 366 (2018) 48–54. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.07.010>.
- [140] L. Tian, X. Guan, Y. Dong, S. Zong, A. Dai, Z. Zhang, L. Guo, Improved overall water splitting for hydrogen production on aluminium-doped SrTiO<sub>3</sub> photocatalyst via tuned surface band bending, *Environ. Chem. Lett.* 21 (2023) 1257–1264. <https://doi.org/10.1007/s10311-023-01580-8>.
- [141] M.O. Olagunju, X. Poole, P. Blackwelder, M.P. Thomas, B.S. Guiton, D. Shukla, J.L. Cohn, B. Surnar, S. Dhar, E.M. Zahran, L.G. Bachas, M.R. Knecht, Size-Controlled SrTiO<sub>3</sub> Nanoparticles Photodecorated with Pd Cocatalysts for Photocatalytic Organic Dye Degradation, *ACS Appl. Nano Mater.* 3 (2020) 4904–4912. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c01086>.
- [142] Z. Aboub, T. Seddik, B. Daoudi, A. Boukraa, D. Behera, M. Batouche, S.K. Mukherjee, Impact of La, Ni-doping on structural and electronic properties of SrTiO<sub>3</sub> for photocatalytic water splitting, *Inorg. Chem. Commun.* 153 (2023) 110871. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110871>.
- [143] Z. Hu, D. Chen, X. Zhan, F. Wang, L. Qin, Y. Huang, Synthesis of Ag-loaded SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructure nanotube arrays for enhanced photocatalytic performances, *Appl. Phys. A* 123 (2017) 399. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1014-2>.
- [144] X. Fang, T. Zhai, U.K. Gautam, L. Li, L. Wu, Y. Bando, D. Golberg, ZnS nanostructures: From synthesis to applications, *Prog. Mater. Sci.* 56 (2011) 175–287. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.10.001>.
- [145] Z. Fang, S. Weng, X. Ye, W. Feng, Z. Zheng, M. Lu, S. Lin, X. Fu, P. Liu, Defect Engineering and Phase Junction Architecture of Wide-Bandgap ZnS for Conflicting Visible Light Activity in Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 13915–13924. <https://doi.org/10.1021/acsam.5b02641>.
- [146] T. Lange, S. Reichenberger, S. Ristig, M. Rohe, J. Strunk, S. Barcikowski, R. Schlögl, Zinc sulfide for photocatalysis: White angel or black sheep?, *Prog. Mater. Sci.* 124 (2022) 100865. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100865>.
- [147] M.M. Khan, K.O. Abdulwahab, Metals- and non-metals-doped ZnS for various photocatalytic applications, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 181 (2024) 108634. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.108634>.

- [148] M.A. Nazir, T. Najam, M. Altaf, K. Ahmad, I. Hossain, M.A. Assiri, M.S. Javed, A. ur Rehman, S.S.A. Shah, Tuning the photocatalytic hydrogen production via co-catalyst engineering, *J. Alloys Compd.* 990 (2024) 174378. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174378>.
- [149] Z. Wang, C. Li, K. Domen, Recent developments in heterogeneous photocatalysts for solar-driven overall water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 2109–2125. <https://doi.org/10.1039/c8cs00542g>.
- [150] L. Tian, X. Guan, S. Zong, A. Dai, J. Qu, Cocatalysts for Photocatalytic Overall Water Splitting: A Mini Review, *Catalysts* 13 (2023) 355. <https://doi.org/10.3390/catal13020355>.
- [151] M. Luo, P. Lu, W. Yao, C. Huang, Q. Xu, Q. Wu, Y. Kuwahara, H. Yamashita, Shape and Composition Effects on Photocatalytic Hydrogen Production for Pt-Pd Alloy Cocatalysts, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 20667–20674. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b04388>.
- [152] W. Wang, W. Duan, S. Ahmed, T.E. Mallouk, A. Sen, Small power: Autonomous nano- and micromotors propelled by self-generated gradients, *Nano Today* 8 (2013) 531–554. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2013.08.009>.

## DOROBEK NAUKOWY

### Publikacje

1. **Zagórska H.**, Mazierski P., Matus K., Pawlyta M., Parlińska-Wojtan M., Depciuch J., Nikiforow K., Klimczuk T., Zaleska-Medynska A., Gołąbiewska A., Multifunctional Pt-Ag Janus nanoparticles: photocatalytic H<sub>2</sub> generation and nanomotors activity observed by *in-situ* LC-TEM, *International Journal of Hydrogen Energy* 222 (2026) 154272, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2026.154272> (IF: 8,3)
2. **Zagórska H.**, Pawlyta M., Klimczuk T., Mazierski P., Zaleska-Medynska A., Gołąbiewska A., Shape engineering of Janus-like nanoparticles based on SrTiO<sub>3</sub> perovskite, *Applied Surface Science* 689 (2025) 162475, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.162475> (IF: 6,9)
3. Pancielejko A., Baluk M. A., **Zagórska H.**, Miodyńska-Melzer M., Gołąbiewska A., Klimczuk T., Krawczyk M., Pawlyta M., Matus K., Mikołajczyk A., Pinto H. P., Pieczyńska A., Dołżonek J., Zaleska-Medynska A., Cu-incorporated NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti): A Versatile Visible-light-Driven Platform for Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub> Generation and CO<sub>2</sub> Photoconversion, *Materials Horizons* 12 (2025) 957–972, <https://doi.org/10.1039/D4MH01116C> (IF: 10,7)
4. Pancielejko A., **Głowienke H.**, Miodyńska M., Gołąbiewska A., Klimczuk T., Krawczyk M., Matus K., Zaleska-Medynska A., CuGaS<sub>2</sub>@NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) nanocomposite: Unveiling a promising catalyst for photocatalytic hydrogen generation, *International Journal of Hydrogen Energy* 79 (2024) 186–198, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.06.416> (IF: 8,3)
5. **Głowienke H.**, Pancielejko A., Miodyńska M., Gołąbiewska A., Gontarek-Castro E., Klimczuk T., Krawczyk M., Pawlyta M., Zaleska-Medynska A., Novel room-temperature synthesis of pioneering CsPbX<sub>3</sub>@(Ce)UiO-66-Y hybrid nanomaterials for boosted photocatalytic hydrogen evolution, *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry* 454 (2024) 115731, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2024.115731> (IF: 4,7)
6. Gołąbiewska A., **Głowienke H.**, Sowik J., Malankowska A., Cząstki typu Janus – otrzymywanie, właściwości i zastosowanie, *Wiadomości Chemiczne* 78 (2024), nr 3–4, s. 279–302, DOI: 10.53584/wiadchem.2024.03.6
7. Pancielejko A., Miodyńska M., **Głowienke H.**, Gołąbiewska A., Gontarek-Castro E., Klimczuk T., Krawczyk M., Trykowski G., Zaleska-Medynska A., Rational designing of TiO<sub>2</sub>-X@Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>X<sub>9</sub> nanocomposite for boosted hydrogen evolution, *Catalysis Today* 432 (2024) 114626, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114626> (IF: 5,3)
8. **Głowienke H.**, Livraghi S., Lisowski W., Klimczuk T., Mikołajczyk A., Falkowski D., Trykowski G., Pawlyta M., Zaleska-Medynska A., Gołąbiewska A., From Janus nanoparticles to multi-headed structure - photocatalytic H<sub>2</sub> evolution, *International Journal of Hydrogen Energy* 59 (2024) 808–824, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.336> (IF: 8,3)
9. Gołąbiewska A., **Głowienke H.**, Lisowski W., Cavdar O., Trykowski G., Klimczuk T., Zaleska-Medynska A., The influence of the size of a one-faced metallic head in Janus nanoparticles as a co-catalyst on the photocatalytic efficiency of hydrogen evolution under vis light irradiation, *International Journal of Hydrogen Energy* 48 (2023) 28034–28047, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.372> (IF: 8,1)

## Zgłoszenia patentowe

Pancielejko A., Zaleska-Medynska A., **Głowienke H.**, Miodyńska M., Gołąbiewska A., Nanokompozyty  $\text{CuGaS}_2@NH_2\text{-MIL-125(Ti)}$ , sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie nanokompozytów  $\text{CuGaS}_2@NH_2\text{-MIL-125(Ti)}$  jako materiału fotokatalitycznego (2024) P.448194

## Wystąpienia konferencyjne

1. **Głowienke H.**, Lisowski W., Klimczuk T., Mikołajczyk A., Falkowski D., Pawlyta M., Zaleska-Medynska A., Gołąbiewska A., ZnS-Ag in form of Janus nanoparticles and multi-headed structures for hydrogen evolution in visible light, 5th International Conference on Materials Science & Nanotechnology, 21–25.10.2024, Ateny, Grecja – poster
2. **Głowienke H.**, Pancielejko A., Gołąbiewska A., Klimczuk T., Zaleska-Medynska A., Future hybrid materials based on  $\text{CsPbX}_3$  perovskites and Ce-UiO(66)-Y MOFs for photocatalytic applications, 4th International Conference on Materials Science & Nanotechnology, 23–27.10.2023, Walencja, Hiszpania – poster
3. **Głowienke H.**, Livraghi S., Lisowski W., Klimczuk T., Mikołajczyk A., Falkowski D., Trykowski G., Pawlyta M., Zaleska-Medynska A., Gołąbiewska A., Impact of shape and composition of Janus nanoparticles based on ZnS-Ag on photocatalytic hydrogen evolution under visible irradiation, NanoTech Poland International Conference, 14–16.06.2023, Poznań, Polska – poster
4. **Głowienke H.**, Gołąbiewska A., Janus nanoparticles as co-catalysts in the hydrogen generation reaction under visible light irradiation, NanoTech Poland International Conference, 01–03.06.2022, Poznań, Polska – poster

## Uczestnictwo w projektach naukowych

1. 2024 – kierownik i wykonawca projektu Badania Młodych Naukowców nr: 539-T020-B121-24, *Nanocząstki typu Janus na bazie platyny i srebra jako ko-katalizator w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru*, projekt finansowany przez Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego
2. 2023 – kierownik i wykonawca projektu Badania Młodych Naukowców nr: 539-T020-B987-23, *Nanocząstki typu Janus oraz Janus-like na bazie perowskitu  $\text{SrTiO}_3$  oraz metalu (Ag lub Au) do fotokatalitycznego generowania wodoru*, projekt finansowany przez Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego
3. 2023 – wykonawca projektu MINIATURA-6, nr: 2022/06/X/ST4/00176, *Nowe wieloskładnikowe, fotoaktywne nanostruktury typu Janus*, projekt finansowany przez Narodowe Centrum Nauki
4. 2022–2024 – wykonawca projektu Small Grant Scheme Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, nr: NOR/SGS/HotHybrids/0130/2020-00, *Pioneering hybrid materials for  $\text{CO}_2$  photoconversion*, projekt finansowany ze środków Mechanizmu Finansowego Europejskiego Obszaru Gospodarczego (EOG) i Norweskiego Mechanizmu Finansowego 2014–2021

## **Staż naukowy**

22–28.10.2022 – staż naukowy na Uniwersytecie w Turynie we Włoszech (University of Turin, Department of Chemistry)

## **Szkolenia**

14–17.10.2025 – udział w szkoleniu *Staff Week: Pedagogical and Social Innovation joining Higher Education and the Community* organizowanym w ramach sojuszu uniwersytetów nadmorskich SEA-EU na Uniwersytecie w Algarve (Portugalia)

07–11.04.2025 – udział w programie BIP (Blended Intensive Program) pt. *Achieving Sustainable Goals through Chemistry, Chemical and Food Technology*, organizowanym w ramach programu Erasmus+ oraz sojuszu uniwersytetów nadmorskich SEA-EU na Uniwersytecie w Splicie (Chorwacja)

12.2024–01.2025 – udział w szkoleniu dla pracowników i doktorantów Katedry Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego pt. *Communication and Cooperation in an International Team*, organizowanym przez Centrum Doskonalenia Dydaktycznego i Tutoringu na Uniwersytecie Gdańskim

## **Nagrody i wyróżnienia**

Laureatka nagrody „Best Poster Presentation” za najlepsze wystąpienie posterowe podczas 5<sup>th</sup> International Conference on Materials Science & Nanotechnology, 21–25.10.2024, Ateny, Grecja

Laureatka nagrody dla Najlepszego Absolwenta studiów na kierunku Biznes Chemiczny na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego przyznanej w 2021 roku

Wielokrotna laureatka „Stypendiów Rektora Uniwersytetu Gdańskiego dla najlepszych studentów za wysoką średnią ocen lub osiągnięcia naukowe, artystyczne lub wysokie wyniki sportowe” przez cały tok studiów pierwszego oraz drugiego stopnia (lata akademickie 2017–2021)

## **Działalność dodatkowa**

10–12.2025 – pełnienie funkcji trenera i mentora ds. energii odnawialnej w Fundacji RC w Gdańsku w ramach projektu „Pomorskie Laboratorium Energii” finansowanego przez Ministerstwo Edukacji Narodowej w ramach programu „Odkrywczy”. W trakcie projektu prowadziłam warsztaty dot. odnawialnych źródeł energii w szkołach ponadpodstawowych województwa pomorskiego oraz przygotowywałam grupę uczniów do Hackathonu „Energetyczne Pomorze 2040”

13.03.2025 – pełnienie funkcji edukatora na stoisku Katedry Technologii Środowiska podczas Dnia Otwartego Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego

27–28.05.2023 – współorganizacja międzynarodowej konferencji online - *Baltic Chemistry Conference*

22.04.2022 – pełnienie funkcji edukatora na stoisku Katedry Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego podczas Pikniku Naukowego „Klimat dla Nauki”



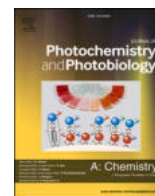
**ZAŁĄCZNIKI ARTYKUŁÓW A1-A4 ORAZ  
OŚWIADCZENIA WSPÓLAUTORÓW**

## Artykuł 1 (A1)

Hanna Głowienke, Anna Pancielejko, Magdalena Miodyńska, Anna Gołębiewska, Emilia Gontarek-Castro, Tomasz Klimczuk, Mirosław Krawczyk, Mirosława Pawlyta, Adriana Zaleska-Medynska

**Novel room-temperature synthesis of pioneering CsPbX<sub>3</sub>@(Ce)UiO-66-Y hybrid nanomaterials for boosted photocatalytic hydrogen evolution**

*Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry* 454 (2024) 115731,  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2024.115731>



# Novel room-temperature synthesis of pioneering CsPbX<sub>3</sub>@(Ce)UiO-66-Y hybrid nanomaterials for boosted photocatalytic hydrogen evolution

Hanna Głowienke<sup>a</sup>, Anna Pancielejko<sup>a,\*</sup>, Magdalena Miodyńska<sup>a</sup>, Anna Gołąbiewska<sup>a</sup>, Emilia Gontarek-Castro<sup>a</sup>, Tomasz Klimczuk<sup>b</sup>, Mirosław Krawczyk<sup>c</sup>, Mirosława Pawlyta<sup>d</sup>, Adriana Zaleska-Medynska<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Environmental Technology, Faculty of Chemistry, University of Gdansk, Wita Stwosza 63 Street, 80-308 Gdansk, Poland

<sup>b</sup> Faculty of Applied Physics and Mathematics and Advanced Materials Centre, Gdansk University of Technology, 80-233 Gdansk, Poland

<sup>c</sup> Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44-52 Street, 01-224 Warsaw, Poland

<sup>d</sup> Faculty of Mechanical Engineering, Silesian University of Technology, Konarskiego 18a Street, 44-100 Gliwice, Poland

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Perovskite  
MOFs  
Hybrids  
LARP  
H<sub>2</sub> generation  
Photocatalysis

## ABSTRACT

Perovskites are attractive structures for photocatalytic hydrogen generation, but also are limited by low stability, which can be improved by combination with other materials. Perovskite structures have potential for photocatalytic hydrogen generation; however, their practical application is hindered by inherent low stability. This limitation can be effectively mitigated through strategic combinations with complementary materials. Therefore, hybrids consisting of the perovskite CsPbX<sub>3</sub> (X = Br, I) and the metal–organic framework (Ce)UiO-66-Y (Y = H, Br, NH<sub>2</sub>) were successfully synthesized for the first time, using a straightforward ligand-assisted reprecipitation synthesis at room temperature. To develop a room temperature synthesis for CsPbX<sub>3</sub>@(Ce)UiO-66-Y hybrid nanomaterials, herein, we optimized the synthesis of perovskite firstly (considering factors such as the choice of solvents, the drying of stabilizers, and the purification) and then developed an efficient way to combine both materials. Six types of hybrid materials, differing in the type of perovskite and functional group in the MOFs linker, were synthesized by the introduction of MOFs powder into a solution containing perovskite precursors (CsX and PbX<sub>2</sub> in DMF stabilized by oleyamine and oleic acid) followed by antisolvent addition. We demonstrated that the hybrids containing perovskite in combination with MOF (Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub> in a molar ratio of 13:1 exhibited significantly higher activity and twice as long reaction stability time compared to the individual components of the hybrids when tested separately. This outcome underscores the presence of a synergistic effect, highlighting the potential of these hybrid materials in catalyzing hydrogen generation.

## 1. Introduction

Photocatalytic hydrogen generation is becoming popular for acquiring renewable energy and tackling the worldwide energy crisis. Despite significant progress towards developing practical and effective photocatalytic systems, many still face challenges such as inadequate absorption of solar photons and quick recombination of charge carriers.

Recently, a particular focus has been paid to all-inorganic cesium lead halide perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, I) nanocrystals (NCs) due to their outstanding properties (tunable band structures, long lifetimes of photogenerated carriers, high photoluminescence quantum yields) and potential applications in various fields [1,2]. So far, various methods have been used to prepare CsPbX<sub>3</sub> NCs with controlled sizes, shapes, and

composition. These methods include hot-injection method [3], room-temperature reprecipitation [4], microwave [5], solvothermal [6], ultrasonication [7], and ion exchange phase transformation [8]. However, regardless of the synthesis method, pure CsPbX<sub>3</sub> NCs have suffered from the same significant issues: (i) they are structurally unstable in the presence of moisture, oxygen, light, and temperature, (ii) there is a shortage of active sites, and (iii) charge carriers are not efficiently transferred [1,9]. To enhance their photocatalytic efficiency and stability, CsPbX<sub>3</sub> NCs are often combined with other photocatalytic materials [10–13].

One of the recent suggestions is to create a heterojunction using metal–organic frameworks (MOFs) to greatly increase the stability of CsPbX<sub>3</sub> and their application capabilities [14–17]. MOFs are highly

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [anna.pancielejko@ug.edu.pl](mailto:anna.pancielejko@ug.edu.pl) (A. Pancielejko), [adriana.zaleska-medynska@ug.edu.pl](mailto:adriana.zaleska-medynska@ug.edu.pl) (A. Zaleska-Medynska).

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2024.115731>

Received 16 December 2023; Received in revised form 10 April 2024; Accepted 1 May 2024

Available online 3 May 2024

1010-6030/© 2024 Elsevier B.V. All rights reserved.

structured materials made up of metal clusters and organic ligands. Their unique porous structure gives them a high surface area and adjustability [18]. These features make MOFs useful for a variety of applications, including catalysis, gas storage, and separation [19–22]. MOFs are increasingly utilized as photocatalysts due to their manufacturing flexibility and potential for post-synthesis adjustments.

Recently, combining cerium-oxo clusters with a UiO-66-Y MOF has shown significant progress in creating a highly efficient photocatalyst. This combination, known as (Ce)UiO-66-Y (with Y being H, Br, CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, and more), benefits from the MOF's large surface area and small cerium oxo-clusters referred to small photocatalytic centers [23–26]. It is believed that the improved separation of photogenerated charges is due to the promotion of ligand-to-metal charge transfer by the low-lying empty 4f orbitals of Ce<sup>4+</sup> [25]. Furthermore, adjusting the organic linkers can alter the HOCO-LUCO gap, allowing for greater adsorption and diffusion of reactants and products in the higher range of absorbed light irradiation. Nonetheless, the rapid recombination of charge carriers continues to pose a challenge for single-component MOF photocatalysts. Thereby, the construction of heterojunction has been described as one of the most attitude approaches to boost the photocatalytic efficiency of (Ce)UiO-66-Y through the formation of interfacial contact between two semiconductors. Parnicka *et al.* conducted a study that showed how effective electron transport occurred through (Ti/Ce)UiO-X MOFs@TiO<sub>2</sub> heterojunction, leading to improved photocatalytic hydrogen generation and pollutant degradation. This was facilitated by the formation of oxygen vacancies in the Ti-Ce-oxo-cluster and the presence of Ti<sup>3+</sup> species [27]. Wang *et al.* synthesized a novel UiO-66 (Ce)/ZnCdS composite through microwave irradiation to investigate the hydrogen evolution under visible light irradiation [28]. The improved photocatalytic efficiency was attributed to the presence of MOF which reduced the recombination rate of charge carriers. Meanwhile, Ding *et al.* proposed in-situ synthesis of Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> quantum dots (QDs) embedded into Ce-UiO-66-H with outstanding photocatalytic properties for CO<sub>2</sub> reduction [29]. This assembled structure allows for efficient solar energy capture and effective separation of the generated carriers. Wang *et al.* described the formation of N-Zr/Ce-O bonds between UiO-66(Zr/Ce) and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets. These bonds enabled the transfer of photoelectrons to the MOF nanosheets and improved the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> [30].

On the other hand, Ding *et al.* conducted a study on how Zn ions affect CsPbBr<sub>3</sub> NCs in an aqueous environment for hydrogen generation [31]. They realized that the use of cationic-doped materials could solve the issue of quantum dots deactivating immediately upon contact with water while still retaining their photocatalytic abilities. However, as far as we know, there haven't been any reports on using CsPbX<sub>3</sub>@MOF composite for hydrogen evolution.

In this paper, we present for the first time a novel hybrid material that combines CsPbX<sub>3</sub> with a functionalized (Ce)UiO-66-Y (Y = H, Br, NH<sub>2</sub>) prepared via ligand-assisted reprecipitation technique at room temperature. We started with optimizing the synthesis conditions of the CsPbX<sub>3</sub> perovskites by investigating the effect of solvent type, the stabilizers, and the purification process of the obtained powder. Then, the combination of the perovskite and MOFs into hybrid material was examined by analyzing the influence of reagent order. The significant improvement in activity and stability observed for hybrids with a specific perovskite/MOF ratio highlights the potential for synergistic effects, offering valuable insights for future research and applications.

## 2. Experimental

### 2.1. Reagents

Cesium bromide (ALDRICH, 99.9 %), cesium iodide (AlfaAesar, 99.9 %), lead(II) bromide (Sigma-Aldrich, >98 %), lead(II) iodide, (Thermo Scientific, 99.9 %), N,N-dimethylformamide (DMF, POCH, pure), oleic acid (OA, Sigma-Aldrich, 90 %), oleylamine (OLAm, SAFC, ≥98 %),

terephthalic acid (Acros Organics, 99+%), 2-bromoterephthalic acid (AmBeed, 98.84 %), 2-aminoterephthalic acid (Thermo Scientific, 99 %), ammonium cerium(IV) nitrate (Fluorochem), glycine (Tokio Chemical Industry), sodium chloride (Thermo Scientific, 99+%), n-hexane (POCH, 99 %), ethyl alcohol absolute (POCH, 99.8 %), toluene (EUROCHEM), acetone (STANLAB), methanol (STANLAB), deionized water. All chemicals were used without further purification.

### 2.2. Synthesis of lead perovskites, MOFs, and hybrids

#### a) Lead perovskites

Lead perovskites with bromine or iodine were obtained using the ligand-assisted precipitation method (LARP). For this purpose, 0.2 mmol of CsX and 0.2 mmol of PbX<sub>2</sub> (X = Br, I) were added to a beaker with 5 mL of DMF, 0.5 mL of dried OA, and 0.25 mL of dried OLAm, mixed with magnetic stirring in room temperature for 30 min. Then 50 mL of hexane was added and stirred for 1 min. Next 50 mL of anhydrous ethanol was added. For samples prepared in toluene, 50 mL of toluene was used instead of hexane and ethanol. The solution of perovskite was centrifuged (6000 rpm, 5 min), and the resulting supernatant and precipitate were separated. The precipitated perovskite was dried in the air.

#### b) MOFs

The method of obtaining (Ce)UiO-66-Y MOFs (Y = H, Br, NH<sub>2</sub>) was based on the Lammert *et al.* [24] and Parnicka *et al.* [27] publications. 4.26 mmol of the terephthalic acid, 2-aminoterephthalic, and 2-bromoterephthalic acid (for (Ce)UiO-66, (Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>, and (Ce)UiO-66-Br, respectively) and 24 mL DMF were placed in a round-bottomed flask (100 mL) under reflux condenser. The 10 mL of ammonium cerium solution (0.533 M) was added dropwise after dissolving the acid. In the case of (Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>, instead of cerium ammonium nitrate, a solution of previously prepared cerium clusters was added (procedure described in section 2.2. c). The reaction temperature was then raised to 100 °C and held for 30 min while stirring. After cooling to room temperature, the product was centrifuged (6000 rpm, 6 min), rinsed with DMF (4 times) and acetone (4 times), then flooded with methanol and shaken for 3 days (changing the methanol once a day). The product was dried at 60 °C in air.

#### c) Cerium clusters

The method of obtaining cerium clusters was adopted from Estes *et al.* [32]. In a large beaker (500 mL) 120 mmol of glycine, 55 mmol of ammonium cerium(IV) nitrate, and 27 g of deionized water were placed. After dissolution, 321 g of saturated NaCl solution was added. The resulting solution was left at room temperature for 48 h. The obtained crystals were filtered with cold water and dried at 60 °C.

#### d) Hybrids

To obtain the CPX@(Ce)UiO-66-X hybrids, after adding OA and OLAm to the solution of perovskite precursors and stirring for half an hour according to the procedure described in 2.2a, MOF was added in a molar ratio of 10:1, 13:1, 17:1 or 20:1 (based on the introduced masses of reagents, the theoretical amount of moles of perovskite and MOF was calculated, and on this basis, the molar ratios of perovskite to MOF were determined). After 5 min of mixing, 50 mL of hexane was added and stirred for 1 min. After that, 50 mL of anhydrous ethanol was added. The solution of hybrids was centrifuged (6000 rpm, 5 min), and the resulting supernatant and precipitate were separated. The precipitated hybrid was dried in the air.

### 2.3. Characterization methods

To determine the crystalline structure, an X-ray diffractometer (XRD, Rigaku MiniFlex 600) was employed. The scanning electron microscopy (SEM) technique was used to measure the samples' morphology, size, and shape, using a JEOL JSM-7610F microscope operating at 15 kV under high vacuum conditions. The transmission electron microscope (TEM) with an energy-dispersive X-ray spectrometer (TEM-EDX) was also utilized for these measurements. The TEM-EDX setup involved the use of a Tecnai F20 X-Twin microscope from FEI and an EDAX spectrometer. The surface area according to the BET (Brunauer-Emmett-Teller) method was ascertained utilizing the sorption analyzer 3P Instrument Micro 200. UV-Vis spectra for suspensions (CPX dispersed in hexane) were recorded using Thermo Scientific Evolution 220 UV-Visible spectrophotometer (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) equipped with ISA-220 integrating sphere accessory. UV-Vis spectra for powders (MOFs, and hybrids) were acquired using a UV-Vis spectrophotometer (UV 2600, Shimadzu) that was furnished with four integrating spheres, covering the wavelength range of 300 to 800 nm. For reference, BaSO<sub>4</sub>, a non-absorbing substance, was employed. To analyze the emission of light after excitation, photoluminescence (PL) measurements were conducted at 20 °C, using an LS-50B luminescence spectrophotometer equipped with a Xenon (Xe) discharge lamp as the excitation source and an R928 photomultiplier as the detector. Fourier-transform infrared spectroscopy (Nicolet iS10 FTIR spectrometer) was employed to collect the spectra of the samples. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) technique was used to analyze the surface chemical composition of the samples. The PHI 5000 VersaProbe TM spectrometer from ULVAC-PHI, was utilized for XPS analysis. Monochromatic Al K $\alpha$  radiation ( $h\nu = 1486.6$  eV) was emitted from an X-ray source with a 23 W power. The binding energy (BE) scale of the XPS measurements was referenced to the C 1s peak, which had a binding energy of 284.8 eV. The determination of Pb:Ce ratio in the samples was made by using atomic emission spectrometry with excitation in induced plasma (ICP-OES, Agilent 5100 ICP-OES spectrometer).

**Table 1**

Sample labels, the composition of us-prepared samples, the molar ratio (based on the introduced masses of reagents, the theoretical amount of moles of perovskite and MOF was calculated, and on this basis, the molar ratios of perovskite to MOF were determined) and their selected properties.

Sample label	Type of perovskite precursors	Terephthalic acid functional group	Molar ratio (CPX: MOF)	BET (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore size (nm)	H <sub>2</sub> evolution after 4 h ( $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ )
CPB	CsBr PbBr <sub>2</sub>	–	–	–	–	–	87.3
CPI	CsI PbI <sub>2</sub>	–	–	–	–	–	141.3
(Ce)UiO-66	–	–H	–	1052	0.501	1.90	2.8
(Ce)UiO-66-Br	–	–Br	–	532	0.305	2.29	2.6
(Ce)UiO-66-NH <sub>2</sub>	–	–NH <sub>2</sub>	–	154	0.856	22.22	3.0
CPB@(Ce)UiO-66_13:1	CsBr PbBr <sub>2</sub>	–H	13:1	35	0.053	6.08	98.0
CPB@(Ce)UiO-66-Br_17:1	CsBr PbBr <sub>2</sub>	–Br	17:1	27	0.050	7.33	106.3
CPB@(Ce)UiO-66-NH <sub>2</sub> _13:1	CsBr PbBr <sub>2</sub>	–NH <sub>2</sub>	13:1	49	0.227	18.58	121.0
CPB@(Ce)UiO-66-NH <sub>2</sub> _20:1	CsBr PbBr <sub>2</sub>	–NH <sub>2</sub>	20:1	*	*	*	71.5
CPB@(Ce)UiO-66-NH <sub>2</sub> _10:1	CsBr PbBr <sub>2</sub>	–NH <sub>2</sub>	10:1	*	*	*	97.5
CPI@(Ce)UiO-66_13:1	CsI PbI <sub>2</sub>	–H	13:1	37	0.042	4.63	123.1
CPI@(Ce)UiO-66-Br_17:1	CsI PbI <sub>2</sub>	–Br	17:1	55	0.067	4.82	122.0
CPI@(Ce)UiO-66-NH <sub>2</sub> _13:1	CsI PbI <sub>2</sub>	–NH <sub>2</sub>	13:1	41	0.153	14.99	162.5
CPI@(Ce)UiO-66-NH <sub>2</sub> _20:1	CsI PbI <sub>2</sub>	–NH <sub>2</sub>	20:1	*	*	*	152.4
CPI@(Ce)UiO-66-NH <sub>2</sub> _10:1	CsI PbI <sub>2</sub>	–NH <sub>2</sub>	10:1	*	*	*	120.0

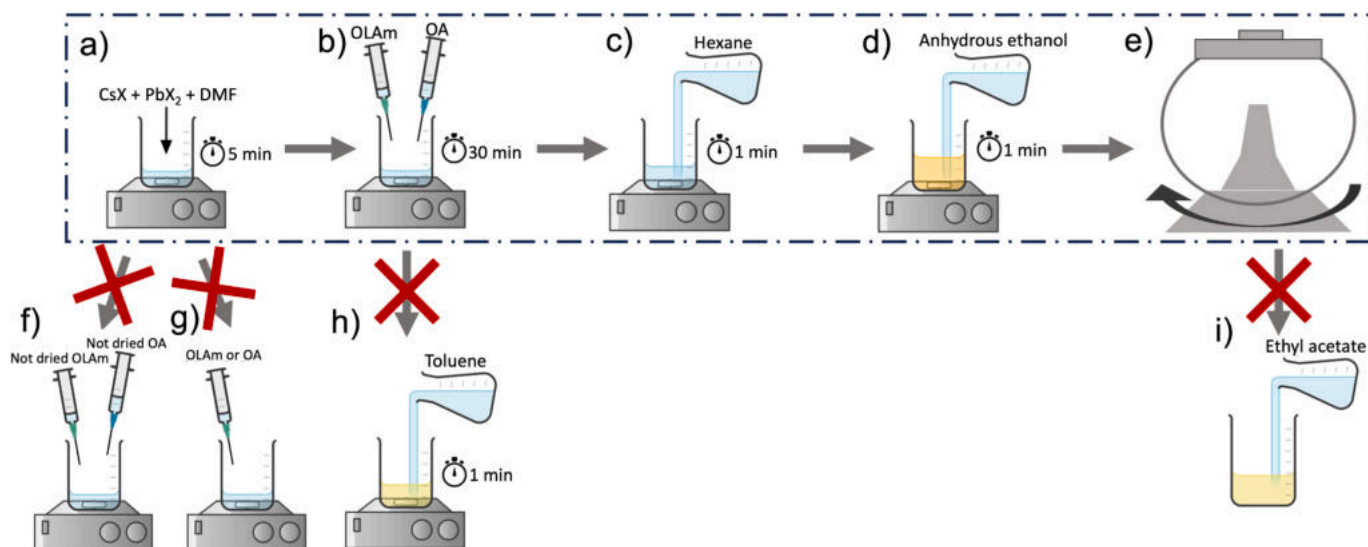
\*The measurement was not performed.

### 2.4. Photocatalytic H<sub>2</sub> evolution

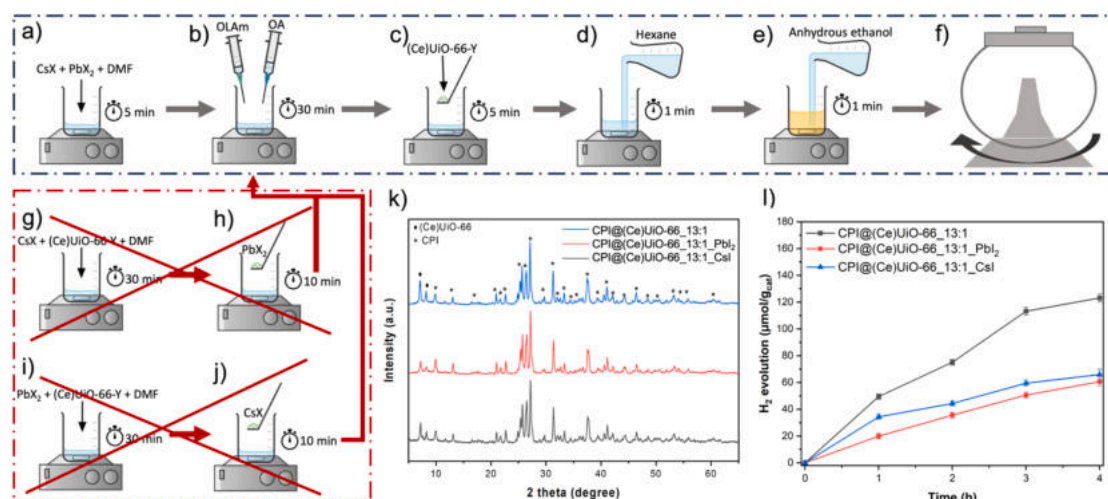
In a typical experimental setup, 25 mg of the photocatalyst sample was dispersed into acetonitrile/triethanolamine (TEOA)/water solution (18 ml:2 ml:300  $\mu\text{l}$ ). The mixture was stirred at 500 rpm in a quartz-closed reactor, maintaining a constant temperature of 10 °C. To establish adsorption-desorption equilibrium, the suspension was purged with nitrogen (12 dm<sup>3</sup>/h) for 30 min before irradiation. After obtaining a reference sample, the suspension was subjected to UV-Vis light irradiation using a 1000 W Xenon lamp (Oriol 66021). The irradiation intensity was measured with an optical power meter (HAMAMATSU, C9536-01) and was 100 mW·cm<sup>-2</sup>. At hourly intervals, a gas sample measuring 200  $\mu\text{l}$  was extracted from the headspace of the reactor via a gas-tight syringe. This gas sample was then analyzed using a gas chromatography system (Thermo Scientific TRACE 1300-GC) equipped with a HayeSep Q (100/120) column and a thermal conductivity detector (TCD) with N<sub>2</sub> as the carrier gas, to quantify the amount of hydrogen that was produced.

### 3. Results and discussion

A series of samples were prepared, consisting of pure CsPbX<sub>3</sub> perovskites (X = Br, I), MOF (Ce)UiO-66-Y (Y = H, Br, NH<sub>2</sub>), and hybrids made of CsPbX<sub>3</sub> perovskite and MOF. Hybrid samples differed in the type of components and their content. The list of sample labels, type of perovskite precursor, MOF's linker, molar ratio (based on the introduced masses of reagents, the theoretical amount of moles of perovskite and MOF were calculated, and on this basis, the molar ratios of perovskite to MOF were determined), surface properties, and photoactivity is shown in Table 1. First, we examined the impact of different solvents, the sequence of adding reagents, the effect of reaction stabilizers, and the influence of product purification to achieve the desired product. In this way, optimal synthesis parameters were developed. Schemes of synthesis are presented in Fig. 1 and Fig. 2. A successful pathway was to add MOF to the perovskite synthesis, before adding the antisolvent. All synthesis details as well as problems occurring during the synthesis of



**Fig. 1.** (a-e) Scheme of the successful pathway of CsPbX<sub>3</sub> perovskites synthesis (X = Br, I) along with (f-i) synthesis routes that did not allow obtaining the desired product.



**Fig. 2.** (a-f) Scheme of the successful pathway of CsPbX<sub>3</sub>@(Ce)UiO-66-Y hybrids synthesis (X = Br, I; Y = H, Br, NH<sub>2</sub>) along with (g-j) problematic pathways, k) X-ray diffraction patterns for hybrids obtained by different order of adding reagents, l) photocatalytic hydrogen evolution performance of hybrids obtained by different order of adding reagents.

hybrid systems and ways to overcome them are described in [Supporting Information](#).

The structures of the obtained perovskites and hybrids were examined using a scanning electron microscope (SEM). The CsPbBr<sub>3</sub> perovskites obtained during LARP synthesis have the shape of irregular cubes and their dimensions range from about 100 nm to 350 nm (Fig. S2a). The CsPbI<sub>3</sub> perovskites obtained by the same method have the shape of nanobelts, with a length of approx. 200 nm to even 650 nm (Fig. S2c).

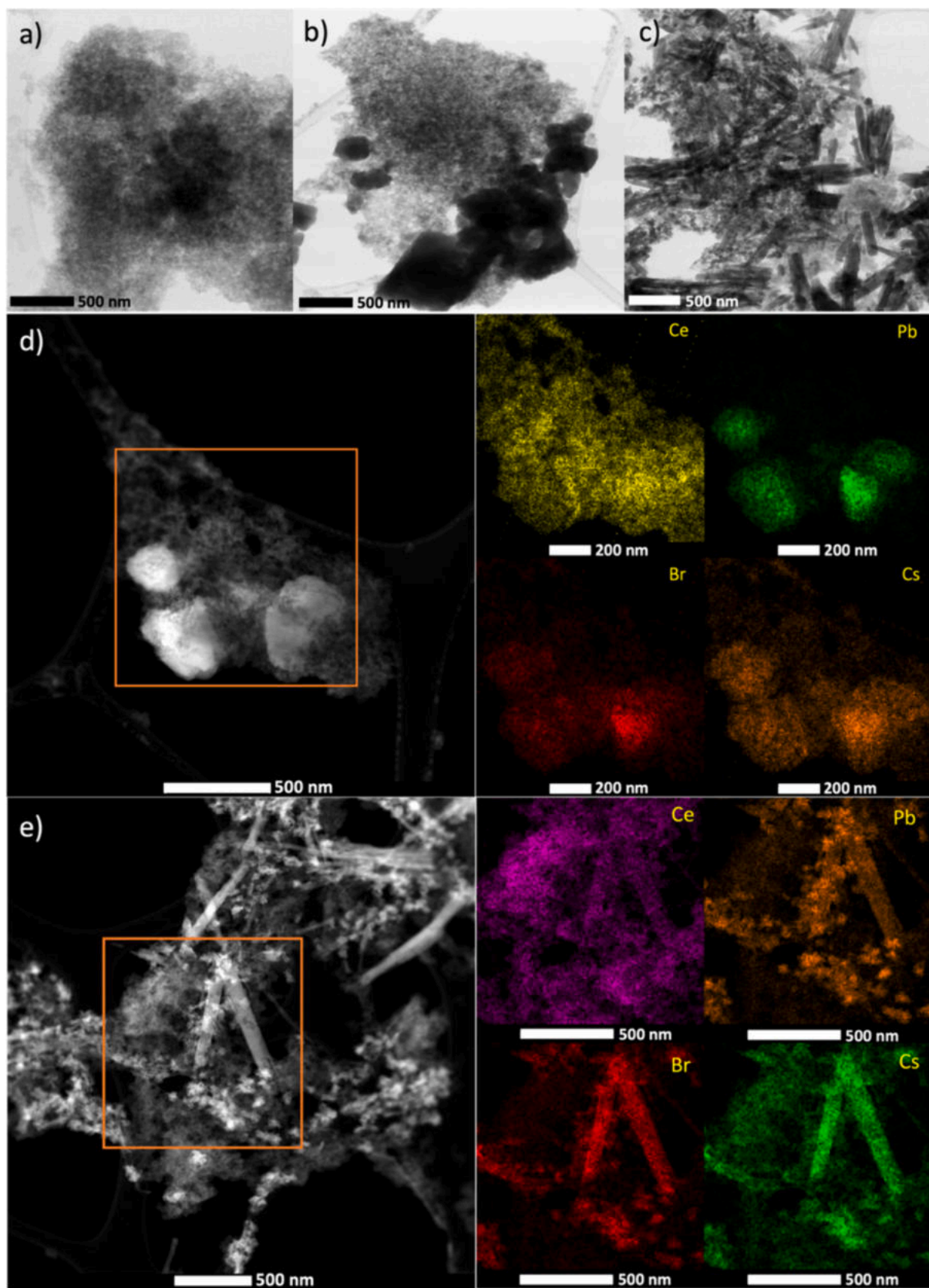
After combining perovskites with MOFs (Ce)UiO-66-Y (Y = H, Br, NH<sub>2</sub>), hybrids were formed (Fig. S3). In the case of CsPbBr<sub>3</sub> hybrids with (Ce)UiO-66 and (Ce)UiO-66-Br, it is difficult to clearly distinguish perovskite and MOF in the structure due to the similar shapes of both components. For CsPbI<sub>3</sub> hybrids with (Ce)UiO-66 and (Ce)UiO-66-Br, distinct morphologies are evident: nanobelts of perovskites and cube-like shapes of MOFs. Conversely, in hybrids with (Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>, a different scenario unfolds, revealing perovskite structures enveloped by exceptionally fine MOF particles.

For more accurate structure determination and composition, the selected samples ((Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>, CPB@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>\_13:1 and

CPI@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>\_13:1 were examined by TEM analysis. In Fig. 3a-c the morphology of (Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>, CPB@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>\_13:1, and CPI@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>\_13:1 has been shown. The sample (Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub> presents a relatively uniform and porous structure (Fig. 3a). On the other hand, the CPB@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub> and CPI@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub> hybrids were characterized with different morphology depending on the type of perovskite. The TEM micrographs of CPB@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub> (Fig. 3b) and CPI@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub> (Fig. 3c) have presented a uniform and porous structure of MOF with irregular cubic shape of CPB and nanobelts-shaped of CPI, respectively.

The EDS-TEM analysis confirmed the presence of Pb, Br, Cr, and Ce elements of CPB@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>\_13:1 as shown in Fig. 3d. Additionally, Fig. S6a shows two different regions of P1 and P2 in CPB@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>\_13:1 hybrid for which the EDS analysis is presented. In the P1 area, there was mainly cerium observed, while the P2 included elements in the perovskite composition: lead, cesium, and bromine. The rich distribution of Pb, Br, and Cr elements and the existence of Ce indicate the successful synthesis of the CPB@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>\_13:1.

Meanwhile, the analysis of CPI@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>\_13:1 revealed the



**Fig. 3.** TEM photos of a) (Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>, b) CPB@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>\_13:1, c) CPI@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>\_13:1 and elemental mapping of d) CPB@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>\_13:1 and e) CPI@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>\_13:1.

existence of Pb, Cr, and Cs elements in nanobelts-shaped perovskites on or around the surface of the MOF (Fig. 3e). The elements: Ce, Pb, Br, and Cs are distributed on the surface of the MOF uniformly, confirming the successful synthesis of the CPI@CeUiO-66-NH<sub>2</sub>\_13:1. The chemical compositions of CPI@CeUiO-66-NH<sub>2</sub>\_13:1 were calculated by EDS analysis spectra as shown in Fig. S4b. The P1 area peaks correspond to Cs, Pb and I, while the P2 main area peak originates from Cs.

The XRD analysis of pure perovskites, MOFs, and their composites are shown in Figures S5a, S6a, 4a, and 5a, respectively. Based on the XRD perovskite patterns it has been shown characteristic diffraction peaks associated with the orthorhombic phase for CsPbBr<sub>3</sub> and CsPbI<sub>3</sub>, respectively (Fig. S5) [33–37]. Both CsPbBr<sub>3</sub> and CsPbI<sub>3</sub> are formed in the same Pbnm(s.g. #62) space group, but the structure and the location of the atoms change (see Fig. S7). Fig. S6a shows that the XRD pattern of CeUiO-66 indicates a high crystallinity and is compatible with the simulated pattern in the literature [38]. On the other hand, samples in which MOF is functionalized with -Br and -NH<sub>2</sub> are characterized by lower crystallinity to CeUiO-66.

Fig. 4a shows the XRD patterns of the hybrids with CsPbBr<sub>3</sub> and CeUiO-66-Y (Y = H, Br, NH<sub>2</sub>). The diffraction peaks correspond to the orthorhombic CsPbBr<sub>3</sub> perovskite, and the simulated pattern of CeUiO-66 confirms the formation of CPB@CeUiO-66-Y (Y = H, Br, NH<sub>2</sub>) composites. The XRD spectra of hybrid that contains CsPbI<sub>3</sub> and CeUiO-66-Y (Y = H, Br, NH<sub>2</sub>) present the characteristic peaks that correspond to the orthorhombic CsPbI<sub>3</sub> perovskite and simulated pattern of CeUiO-66 (Fig. 5a).

The FTIR analysis of the pure perovskites revealed the presence of several typical peaks that prove the presence of residues of unreacted organic reagents (Fig. S5b). For instance, there are bands in the range of 2850–2950 cm<sup>-1</sup> and at 1460 cm<sup>-1</sup> which correspond to the symmetric and asymmetric stretching vibrations region of -CH<sub>2</sub>- and -CH<sub>3</sub>, respectively. Peaks at 3400 and 1710 cm<sup>-1</sup> characteristic for N-H and C=O stretching, respectively, indicate the presence of OLAm and OA [39]. The spectra of CeUiO-66-Y (Fig. S6b) show the bands of anti-symmetric and symmetric stretching vibrations of the carboxylic functionalities at 1558 cm<sup>-1</sup> and 1390 cm<sup>-1</sup>, respectively, which are the major functional groups of terephthalic acid and its derivatives. The

peak with a lower intensity at 1649 cm<sup>-1</sup> corresponds to the C=O stretching vibrations, while the one at 1499 cm<sup>-1</sup> corresponds to the Ce-O and Ce-O-C stretching vibrations of the metal center [40]. The broad peaks between 3000 and 3500 cm<sup>-1</sup> in the samples are due to O-H stretching modes [41], which cover the NH<sub>2</sub> peak of CeUiO-66-NH<sub>2</sub> corresponding to the asymmetric and symmetric N-H stretching modes, usually observed at 3300–3400 cm<sup>-1</sup>. On the other hand, the C-N stretching vibration of CeUiO-66-NH<sub>2</sub> can be seen at 1255 cm<sup>-1</sup> [42]. Finally, the band observed for CeUiO-66-Br at 650 cm<sup>-1</sup> is assigned to C-Br stretching vibrations [43]. In the case of perovskite/MOF hybrids the FTIR spectra (Figs. 4b and 5b) do not show any additional peaks or band shape differences, when referring to the spectra of pure MOF and perovskites.

To investigate the absorption properties, UV-Vis spectra were obtained for pure perovskites (Fig. S5c), as well as for pure MOFs (Fig. S6c). Additionally, UV-Vis spectra were recorded for composites of the CPB@CeUiO-66-Y type (Fig. 4c) and the CPI@CeUiO-66-Y type (Fig. 5c). The pure perovskite samples exhibited significant light absorption across the entire measured range (300–700 nm), with slightly greater intensity in the absorption band for CPI. Both absorption bands displayed a characteristic shape, with CPB's band edge at around 515 nm [44], and CPI's band edge at 420 nm [45]. Conversely, the absorption spectra of unmodified CeUiO-66-Y exhibited an absorption band edge at approximately 420 nm for the -Br and -H analogs, with a marginal wavelength shift towards longer values observed for CeUiO-66-Br. UV-Vis/DRS spectra collected for CeUiO-66-NH<sub>2</sub> exhibited a broad absorption profile across the full extent of the measured radiation range (200–800 nm), consistent with the previously acquired perovskite spectra. Nevertheless, these absorption edges are significantly shifted compared to the absorption bands of the widely recognized Zr-derivatives ((Zr)UiO-66-Y) documented in the literature [46]. Combining pure perovskites with the corresponding MOFs yielded hybrid materials: CPB@CeUiO-66-Y and CPI@CeUiO-66-Y. These hybrids exhibited UV-Vis spectra featuring an absorption band edge at 470 nm and 430 nm, respectively, regardless of the Y component. While the absorption bands' shape and position at the edge of the absorption band remained identical for the respective groups, there was a variation

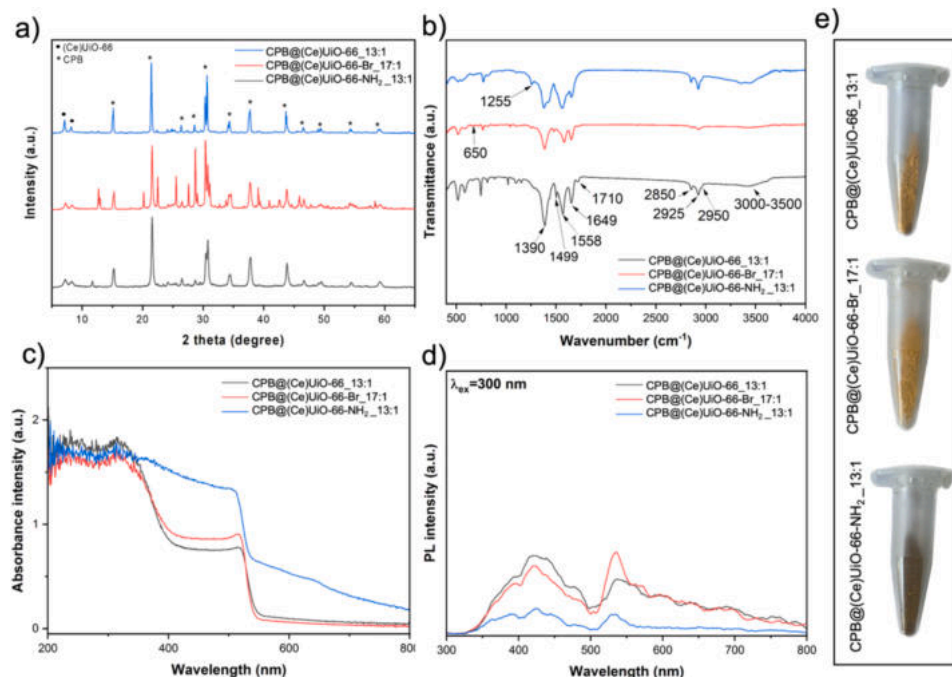
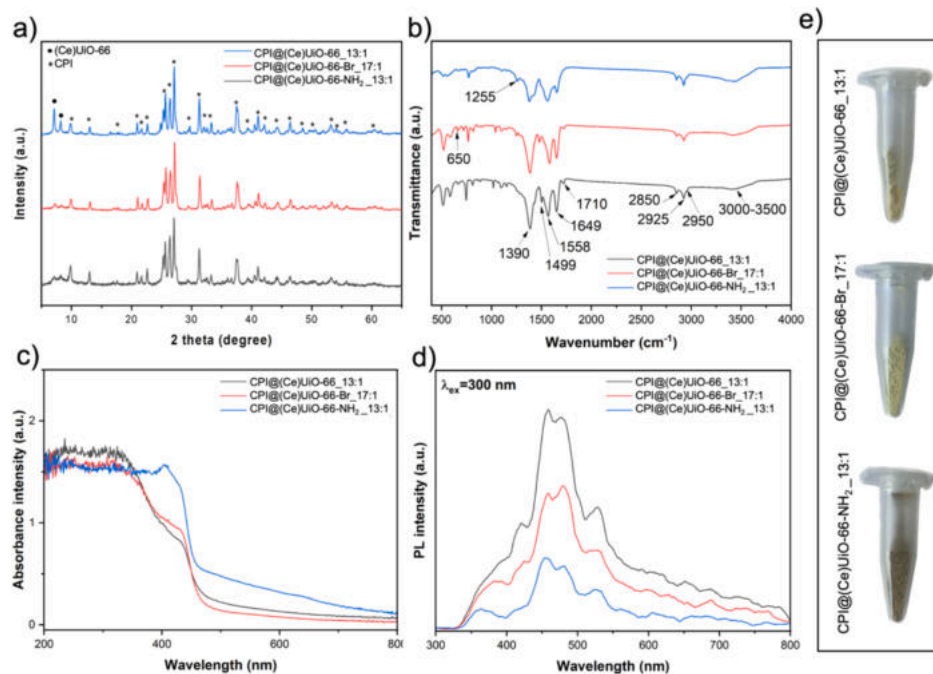


Fig. 4. a) X-ray diffraction patterns, b) FTIR spectra, c) UV-Vis absorption, d) photoluminescence and e) photography of obtained hybrids with CsPbBr<sub>3</sub> (CPB) and CeUiO-66-Y (Y = H, Br, NH<sub>2</sub>).



**Fig. 5.** a) X-ray diffraction patterns, b) FTIR spectra, c) UV-Vis absorption, d) photoluminescence and e) photography of obtained hybrids with CsPbI<sub>3</sub> (CPI) and (Ce) UiO-66-Y (Y = H, Br, NH<sub>2</sub>).

in absorbance intensity following the sequence  $H < Br < NH_2$ . Consequently, the hybrids CPB@(Ce)UiO-NH<sub>2</sub> 13:1 and CPI@(Ce)UiO-NH<sub>2</sub> 13:1 exhibited the highest light absorption capacities.

The photoluminescence (PL) spectroscopy analysis was applied to determine the charge separation abilities indicating the photocatalytic activity of the samples. For pure perovskites (Fig. S5d) sharp PL emission of the signal can be observed. The PL peak wavelength of CPB is centered at  $\sim 530$  nm, similar to previous literature reports [39,47]. The incorporation of iodine into the lead-based perovskite resulted in the typical redshift of PL wavelength to  $\sim 710$  nm. In fact, through compositional modulations of lead-based perovskite, it is possible to tune their band gap energies and photoluminescence over the entire visible spectral region from 400 nm to 700 nm, as previously reported [48]. In the case of cerium-based MOFs the broad PL signal in the range between 425–560 nm is observed (Fig. S6d) and the PL intensity decreases with the following sequence (Ce)UiO-66 > (Ce)UiO-66-Br > (Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>. The (Ce)UiO-66 and (Ce)UiO-66-Br powders present similar shapes of the PL curve proving that bromide modification did not result in different PL phenomena, however, amino functionalization strongly affected the PL intensity which became negligible. The PL spectra for perovskite/MOF hybrids combine the shape of the photoluminescence curve of both components. For instance, CPB@(Ce)UiO-66-Y (Y = H, Br, NH<sub>2</sub>) hybrids (Fig. 4d) show two-part spectra, where the first broad signal centered around 420 nm is MOF-derived and the second sharp one close to 530 nm is clearly a representation of the lead-based perovskite. Interestingly, in the case of CPI@(Ce)UiO-66-Y (Fig. 5d), the red-shift of CPI is invisible, instead, there is a signal at 530 nm as in the case of the CPB perovskite. This quenching phenomenon can be attributed to the transfer of photogenerated carriers between perovskite and MOF [49]. The PL intensities of CPB@(Ce)UiO-66-Y and CPI@(Ce)UiO-66-Y show the quenching effect together with amino group incorporation (Fig. S6d and Fig. 4d).

The elemental composition (in at.%) in the surface region of (Ce) UiO-66-NH<sub>2</sub> material and its composites with CPB and CPI perovskites are evaluated based on XPS analysis, and the resulting data are shown in Table 2.

Figs. 6 and 7 show the high-resolution (HR) XPS spectra of the elements detected in these materials, and their chemical characteristics.

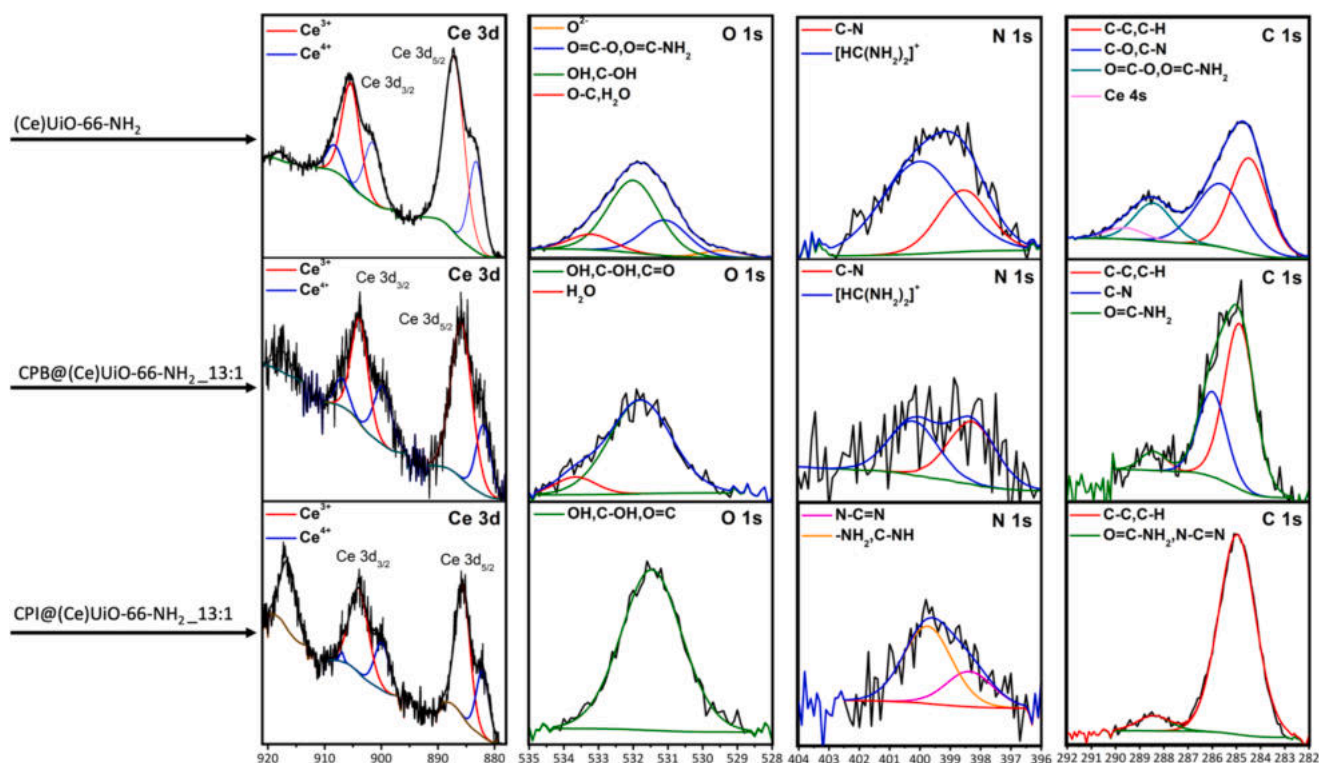
**Table 2**

Label and surface elemental composition (in at.%) of prepared samples.

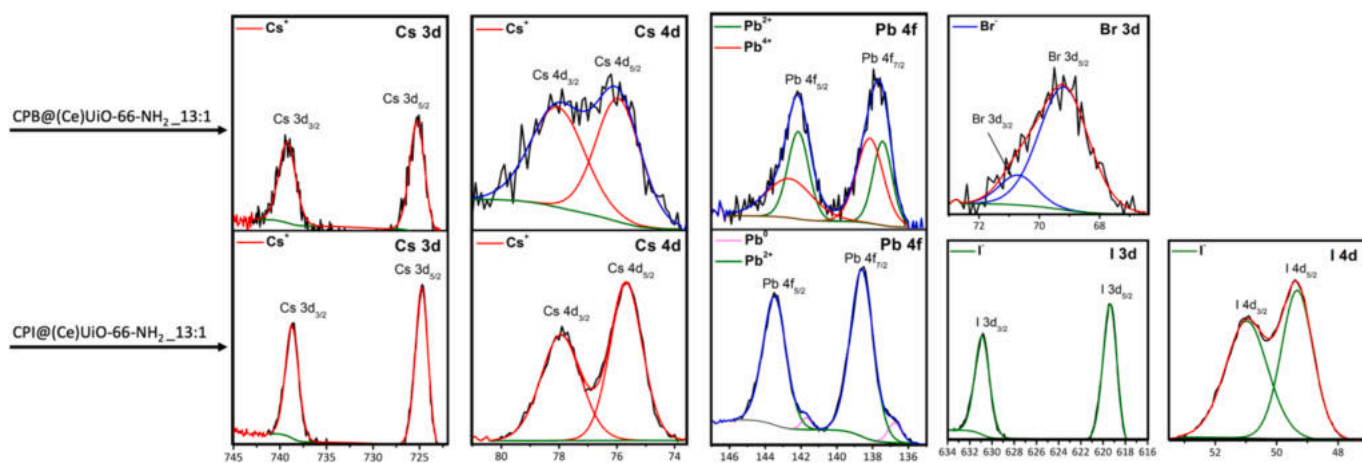
Sample label	Ce	O	N	C	Cs	Pb	Br	I
(Ce)UiO-66-NH <sub>2</sub>	8.9	22.3	6.2	62.6	–	–	–	–
CPB@(Ce)UiO-66-NH <sub>2</sub> 13:1	7.3	18.0	4.6	54.4	6.4	2.7	6.6	–
CPI@(Ce)UiO-66-NH <sub>2</sub> 13:1	2.1	7.2	1.8	52.8	8.7	5.5	–	21.9

The Ce 3d, O 1s, N 1s, Cs 3d, Pb 4f, Br 3d, I 3d and C 1s spectra [50] identified Ce, O, N, Cs, Pb, Br and I, respectively.

Deconvolution of the Ce 3d spectra of above-mentioned material samples reveal two prominent doublets formed from the 3d<sub>5/2</sub> and 3d<sub>3/2</sub> spin-orbit split components, and the two peaks corresponding to Ce 3d<sub>3/2</sub> levels. It is clear from all deconvoluted peaks that mixed-valence states of Ce<sup>3+</sup> and Ce<sup>4+</sup> are present at the surface [51,52]. For (Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub> sample surface, the two Ce 3d<sub>3/2</sub> peaks at BEs of 907.2 eV and 916.8 eV are related to Ce<sup>4+</sup> species. Relative contributions of the Ce<sup>3+</sup> and Ce<sup>4+</sup> states in the surface area of this sample are calculated and found to be 63.8 % and 36.2 %, respectively. It is evident from the calculations that the contribution of Ce<sup>4+</sup> is increased for both CPB@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub> 13:1 (38.0 %) and CPI@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub> 13:1 (44.7 %) composites. The obtained values indicate a partial oxidation of Ce<sup>3+</sup> to Ce<sup>4+</sup> on their surfaces. The C1s signal at BE = 286.0 eV indicates the presence of C-N surface bonds while the signals at BEs of 288.6 eV (288.4 eV for both the composites) are indicative of O=C-NH<sub>2</sub> species. For the CPI@(Ce) UiO-66-NH<sub>2</sub> 13:1 composite sample, the C1s signal positioned at 288.4 eV can be also identified as N-C=N bonds. The O1s and N1s spectra confirm the presence of these surface species. For (Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub> and CPB@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub> 13:1 samples, the position of the N1s peak (BE of 400.5 eV and 400.7 eV, respectively) can also confirm the presence of the formamidinium cation [(HC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>] [53]. The N1s spectrum of CPI@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub> 13:1 reveals two nitrogen peaks. The first peak at BE = 398.4 eV can be attributed to N-C=N bonds, and the second peak (BE of 399.7 eV) is assigned to -NH<sub>2</sub> and/or C-NH species. The chemical characteristics of Cs, Pb, Br, and I elements, composed of CPB@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub> 13:1 and CPI@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub> 13:1 are also shown in Fig. 7.



**Fig. 6.** High-resolution Ce 3d, O 1s, N 1s and C 1s XPS spectra recorded for the (Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>, CPB@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>\_13:1 and CPI@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>\_13:1 nanohybrids.



**Fig. 7.** High-resolution Cs 3d, Cs 4d, Pb 4f, Br 3d, I 3d and I 4d XPS spectra recorded for the CPB@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>\_13:1 and CPI@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>\_13:1 nanohybrids.

The Cs 3d and Cs 4d spectra of both composites indicate the surface presence of Cs<sup>+</sup> cation in a perovskite environment [54]. The Br 3d spectrum of CPB@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>\_13:1 confirms the presence of Br<sup>-</sup> in the structure of CPB perovskite. After deconvolution of the I 3d and I 4d spectra for the CPI@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>\_13:1 composite, we identified the spectral features characteristic of iodine in an iodide/perovskite environment [54,55]. The Pb 4f-Pb 5s spectrum of CPB@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>\_13:1 reveals two chemical states of Pb, formed by 4f<sub>7/2</sub> and 4f<sub>5/2</sub> spin-orbit split components. The first state (BE of Pb 4f<sub>7/2</sub> at 138.6 eV) is attributed to Pb<sup>2+</sup> in the perovskite structure [54] and the second state (Pb 4f<sub>7/2</sub> at 139.4 eV) to Pb<sup>4+</sup> cation [56]. In the case of CPI@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>\_13:1, the Pb 4f-Pb 5s spectrum confirms the presence of Pb<sup>2+</sup> in the structure of CPI perovskite. In addition, this spectrum exhibits the Pb 4f<sub>7/2</sub> peak at BE of 136.8 eV. It indicates the presence of Pb<sup>0</sup> surface

atoms [54], resulting in prolonged sample exposure to X-rays during XPS analysis. According to Table 2, the largest atomic contents (ACs) of cerium, oxygen, nitrogen, and carbon are found on the surface of (Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>. Its composites with CPB and CPI perovskites lead to smaller ACs of all elements considered. The atomic ratios Cs/Pb, Br/Pb and I/Pb for both composites are found to be 2.37, 2.44, and 3.98. As can be easily seen, there are large differences between the calculated values and stoichiometric values of these ratios for CsPbBr<sub>3</sub> (CPB) and CsPbI<sub>3</sub> (CPI).

BET (Brunauer-Emmett-Teller) analysis was employed to determine the specific surface areas, pore volume, and pore size of various powders: pure MOFs and their hybrids with perovskites. The results collected are tabulated in Table 1. Among the MOFs studied, the (Ce)UiO-66-Y type, featuring different terminal groups (Y = H, Br, NH<sub>2</sub>), exhibited

distinct characteristics in terms of specific surface area. Notably, (Ce)UiO-66-H displayed the highest specific surface area ( $1052 \text{ m}^2/\text{g}$ ), a defining trait of this material category [57]. Conversely, the introduction of alternative functional groups into the (Ce)UiO-66 structure led to a significant reduction in surface area, particularly evident with the  $-\text{NH}_2$  group ( $154 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Simultaneously, a distinct inverse correlation between BET areas and pore size was noted within these materials. Specifically, (Ce)UiO-66- $\text{NH}_2$  exhibited significantly larger pores (approximately 22 nm), a dimension approximately 11 times greater than that of (Ce)UiO-66 and (Ce)UiO-66-Br. In contrast, the surface parameters recorded for composites comprising (Ce)UiO-66-Y and perovskite  $\text{CsPbBr}_3$  or  $\text{CsPbI}_3$  exhibited relatively small BET areas. The largest BET areas were observed in the  $\text{CPB}@\text{(Ce)UiO-66-NH}_2$  13:1 ( $49 \text{ m}^2/\text{g}$ ) and  $\text{CPI}@\text{(Ce)UiO-66-Br}$  17:1 ( $55 \text{ m}^2/\text{g}$ ) hybrids. Furthermore, upon investigating the composite containing (Ce)UiO-66- $\text{NH}_2$ , a reduction in pore size was observed, attributed to the integration of perovskite particles within the pores. Regarding the obtained BET surface areas of synthesized hybrid materials  $\text{CPX}@\text{(Ce)UiO-66-Y}$ , for the  $\text{CPB}@\text{(Ce)UiO-66-NH}_2$  13:1 and  $\text{CPI}@\text{(Ce)UiO-66-NH}_2$  13:1 composites, the BET surface areas were found to be 49 and  $41 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectively. This indicates that the perovskites possess relatively small specific surface areas compared to the pure MOF ( $154 \text{ m}^2/\text{g}$  for pure (Ce)UiO-66- $\text{NH}_2$  matrix), and it can be concluded that there is no correlation between the BET surface area of the perovskites and their shape.

#### 4. Photocatalytic performance

The CPX, (Ce)UiO-66-Y, and  $\text{CPX}@\text{(Ce)UiO-66-Y}$  samples were used as photocatalysts in a hydrogen generation reaction in the presence of acetonitrile/triethanolamine/water solution under UV-Vis light irradiation (Fig. 8 and Table 1). Pure MOFs showed negligible photocatalytic activity. The perovskite samples reached  $87.3$  and  $141.3 \text{ } \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$ , for CPB and CPI, respectively. After combining MOF with perovskite, the  $\text{CPI}@\text{(Ce)UiO-66-NH}_2$  13:1 sample was found to be the most active hybrid system, showing generation of  $162.5 \text{ } \mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$  after 4 h of irradiation. The combination of (Ce)UiO-66- $\text{NH}_2$  with  $\text{CsPbBr}_3$  also allowed us to obtain a high result in photocatalytic hydrogen generation –  $121.0 \text{ } \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$  after 4 h. Hybrids obtained by combining perovskites with (Ce)UiO-66 and (Ce)UiO-66-Br slightly increased the activity in the case of the CPB perovskite (showing  $98.0 \text{ } \mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$  after 4 h reaction for  $\text{CPB}@\text{(Ce)UiO-66}$  13:1 and  $106.3 \text{ } \mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$  after 4 h reaction for  $\text{CPB}@\text{(Ce)UiO-66-Br}$  17:1) but decreased it in the case of CPI (showing  $123.1 \text{ } \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$  after 4 h reaction for  $\text{CPI}@\text{(Ce)UiO-66}$  13:1 and  $122.0 \text{ } \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$  after 4 h reaction for  $\text{CPI}@\text{(Ce)UiO-66-Br}$  17:1). Full reaction kinetics are provided in Supporting Information (Fig. S8).

Considering the difference in the photocatalytic activity of the

composites it is worth to understand the difference in activity between  $\text{CPI}@\text{(Ce)UiO-66-Y}$  samples. For the metal-organic framework to be successfully used in the photocatalytic hydrogen generation reaction, it must have appropriate positions of the HOCO and LUCO bands – the HOCO energy should be lower than the energy level of the oxygen evolution reaction, and the LUCO energy should be higher than the energy level of the hydrogen evolution reaction. Thanks to the appropriate position of the bands and a narrow band gap, electrons photo-generated under the influence of radiation are transferred from the ligand (HOCO band) to the metal (LUCO band) to form charge-separated states, thus preventing rapid recombination of electron-hole pairs. As shown in other studies [27,58,59], among the metal-organic frameworks (Ce)UiO-66-X (X = H, Br or  $\text{NH}_2$ ), (Ce)UiO-66- $\text{NH}_2$  has the most negative LUCO value, which affects the activity in the photocatalytic hydrogen generation reaction. According to the photoluminescence test results in Fig. 5d, the  $\text{CPI}@\text{(Ce)UiO-66-NH}_2$  13:10 composite shows the lowest luminescence, which suggests low electron-hole pair recombination. The  $\text{CPI}@\text{(Ce)UiO-66}$  13:10 composite shows the highest luminescence, which may indicate high recombination of electron-hole pairs. It is similar in the case of the  $\text{CPI}@\text{(Ce)UiO-66-Br}$  17:10 composite, the luminescence is also higher than  $\text{CPI}@\text{(Ce)UiO-66-NH}_2$  13:10, but lower than  $\text{CPI}@\text{(Ce)UiO-66-Br}$  17:10. With increasing recombination of electron-hole pairs, the hydrogen generating activity decreases, which would correspond to differences in the photocatalytic activity of the mentioned composites. It is also worth looking at the individual elements of these hybrids. Both MOFs (Ce)UiO-66-Y (Y = H or Br) and the CPI perovskite exhibit high luminescence, and their combination does not significantly reduce it. This may be the reason for the decreased photocatalytic activity for the two mentioned composites. The situation is completely different in the case of the combination of CPI with (Ce)UiO-66- $\text{NH}_2$ , which in combination have higher photocatalytic activity.

Since the hybrids containing (Ce)UiO-66- $\text{NH}_2$  were the most active, additional samples with different amounts of MOF were prepared to find their optimal amount in the hybrid, affecting the photocatalytic activity (characterization of the materials prepared with various MOF amounts was presented in Figs. S9, S10 and Table S1). In both cases, the optimal molar ratio of perovskite to MOF out to be 13:1 – different molar ratios (10:1 and 20:1) resulted in a decrease in photocatalytic activity (Fig. S11).

Hybrids containing perovskite and MOF are a relatively new topic in photocatalytic hydrogen production, and they are much more often used in the photoconversion of carbon dioxide, photodegradation of pollutants or light-emitting diodes, therefore there are insufficient reports on this type of hybrids in research on photocatalytic hydrogen generation [60]. For example, Feng *et al.* [61] obtained the perovskite composite with MOF,  $\text{CsPbBr}_3@\text{ZIF-8}$ , by mechanical ball milling, and its  $\text{H}_2$

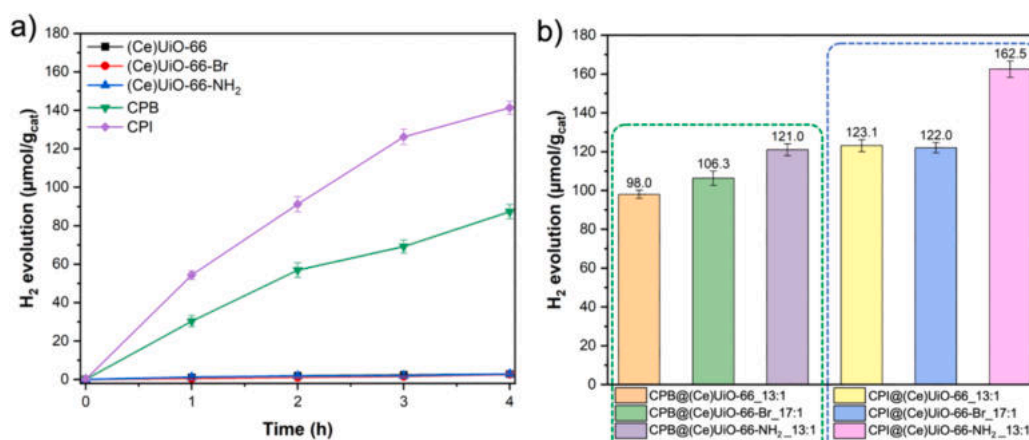


Fig. 8. a) Photocatalytic hydrogen evolution performance of perovskites and MOFs and b) photocatalytic hydrogen generation after 4 h reaction of hybrids under UV-Vis light irradiation.

evolution rate was  $7.85 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  (see Table S2). In comparison to our results, the hybrids CPI@CeUiO-66-NH<sub>2</sub> 13:1 and CPB@CeUiO-66-NH<sub>2</sub> 13:1 showed almost 5 and 4 times higher photoactivity in H<sub>2</sub> generation, respectively (see Table S2). The hybrids obtained in this study are also more active than the composite based on the CsPbBr<sub>3</sub>:Zn<sup>2+</sup> perovskite, obtained by melting and quenching, which H<sub>2</sub> evolution rate was  $12.7 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ . Research on other composites containing perovskites proves that partial ion exchange in the perovskite also has a significant impact on increasing activity in the hydrogen generation reaction under the visible radiation, as does the introduction of platinum nanoparticles to obtain a synergistic effect. Therefore, further research in this direction will be carried out in the future.

The most active sample (CPI@CeUiO-66-NH<sub>2</sub> 13:1) and pure CsPbI<sub>3</sub> perovskite were tested for long-term stability by running a photocatalytic hydrogen reaction for 20 h (Fig. 9). Up to the 15th hour of the reaction, the amount of hydrogen generated by the nanocomposite increased and then remained at a similar level for the next 5 h. The maximum amount of hydrogen obtained was  $350 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$ . In turn, pure CsPbI<sub>3</sub> perovskite loses its stability after 8 h of the hydrogen generation reaction. Thus, indicating that combining these materials into a composite extend the stability of the perovskite almost twice. The CPX@CeUiO-66-NH<sub>2</sub> 13:1 samples after 4 h of reaction were examined by XPS (Table 3).

Table 3, Figs. S12 and S13 show the XPS results for CPB@CeUiO-66-NH<sub>2</sub> 13:1 and CPI@CeUiO-66-NH<sub>2</sub> 13:1 composites after the reaction of photocatalytic H<sub>2</sub> generation. Except for a small Ce 3d<sub>3/2</sub> peak related to the Ce<sup>4+</sup> state, the Ce 3d spectra contain the peaks assigned to Ce<sup>3+</sup> species. The relatively large contribution of Ce<sup>3+</sup> for both CPB@CeUiO-66-NH<sub>2</sub> 13:1 (94.8 %) and CPI@CeUiO-66-NH<sub>2</sub> 13:1 (85.0 %) composites is found after the reaction. The calculated values indicate a significant reduction of Ce<sup>4+</sup> to Ce<sup>3+</sup> on the surfaces. The O 1s spectra (the O 1s signal located at BE of  $530.6 + 0.3 \text{ eV}$ ) indicate the presence of OH-CH-NH<sub>2</sub> surface species. According to Table 3, the AC of Ce for both composites is significantly lower while the AC of C is higher compared to their amount before the photocatalytic reaction (Table 2). We observed a loss of Cs and Br from the surface of the CPB@CeUiO-66-NH<sub>2</sub> 13:1 composite after the reaction. The reaction also induces loss of I content from the CPI@CeUiO-66-NH<sub>2</sub> 13:1 surface while the AC of Pb is about a factor of 1.7 larger than the previous value obtained before hydrogen generation. Therefore, it can be concluded that nanocomposites decompose during the photocatalytic hydrogen generation reaction.

For a precise analysis of the mechanisms involved in photocatalytic processes, the CPB, CPI, and CeUiO-66-NH<sub>2</sub> band parameters were experimentally determined. These parameters include the band gap

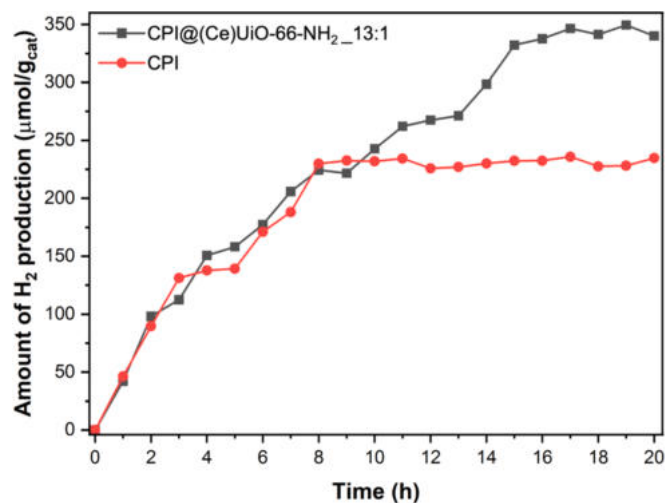


Fig. 9. Long-term stability of the CPI@CeUiO-66-NH<sub>2</sub> 13:1 and pure CPI samples under UV-Vis radiation.

Table 3

Label and surface elemental composition (in at. %) of selected prepared samples after reaction.

Sample label	Ce	O	N	C	Cs	Pb	Br	I
CPB@CeUiO-66-NH <sub>2</sub> 13:1 after reaction	0.7	10.2	5.2	78.5	0.4	4.7	0.3	-
CPI@CeUiO-66-NH <sub>2</sub> 13:1 after reaction	1.7	10.7	5.4	65.6	7.2	9.3	-	0.1

widths, conduction and valence band potentials (CB, VB), as well as the highest occupied crystal orbital (HOCO) and lowest unoccupied crystal orbital (LUCO) of CeUiO-66-NH<sub>2</sub>. The band gap widths ( $E_g$ ) were determined by measuring UV-Vis absorption spectra followed by Kubelka-Munk transformation. The corresponding graph is presented in Fig. S14. According to available scientific literature, the band gaps of all studied lead-based perovskites exhibit a direct character [62–64]. Due to significant differences in the structures of typically inorganic materials in the form of perovskites compared to metal-organic frameworks, two methods were employed to determine the CB and VB band potentials, as well as HOCO and LUCO. For CPB and CPI, the theory of Mulliken's total electronegativity was utilized based on our previous work [65,66], while for MOFs, the VB was determined based on the linear extrapolation of the edge of the lowest emission energy (according to XPS measurements) [67,68], as depicted in Fig. S15. All determined parameters are compiled in Table 4.

A possible mechanism of the photocatalytic hydrogen generation reaction in the presence of CPX@CeUiO-66-NH<sub>2</sub> 13:1 nanohybrids (Fig. 10) is proposed based on calculated values presented in Table 4. Triethanolamine has been used as a sacrificial agent, inhibiting the oxidative effects of holes [69,70]. Photons of higher energy (hv) are absorbed by a photocatalyst with energy levels matching or surpassing the band gap values ( $E_g$ ). In this case, there are both – a CPX perovskite and MOF. Consequently, electrons ( $e^-$ ) are triggered to move from the valence band (VB) to the conduction band (CB) (in the case of perovskite) or from HOCO to LUCO (in the case of MOF), resulting in the creation of electron-hole pairs [71]. According to the PL analysis, MOF shows very low photoluminescence which suggests slow recombination process. Based on obtained results, the combination of MOF and perovskite causes the synergetic effect. The excited electrons and holes from both components of the hybrid can immediately recombine or move from LUCO of MOF to CB of perovskite which slows down recombination and thus increases photocatalytic activity. In this mechanism, the electrons ( $e^-$ ) and holes ( $h^+$ ) situated on the active regions of

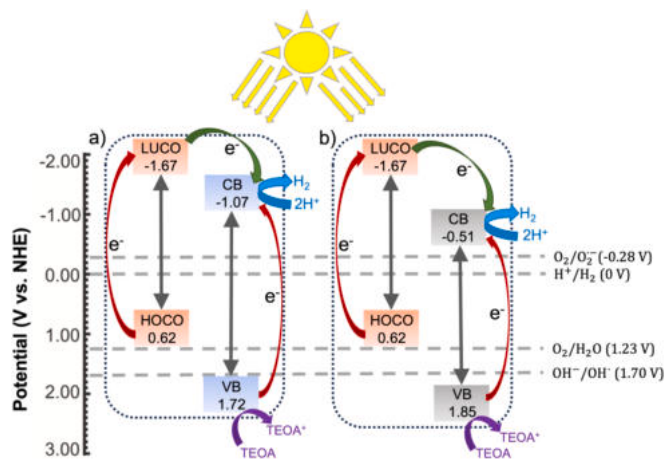


Fig. 10. Energy levels in a) CPI@CeUiO-66-NH<sub>2</sub> 13:1 and b) CPB@CeUiO-66-NH<sub>2</sub> 13:1 nanohybrids.

**Table 4**

Calculated values of band gap widths and edges potentials of CB and VB or HOCO and LUCO of prepared materials.

	CPB	CPI	(Ce)UiO-66-NH <sub>2</sub>
E <sub>g</sub> (eV)	2.36	2.79	2.29
CB or LUCO (V)	-0.51	-1.07	-1.67
VB or HOCO (V)	1.85	1.72	0.62

the photocatalyst's surface function as agents for the reduction and oxidation of water, to form hydrogen on the CB of perovskite.

## 5. Conclusions

To sum up, for the first time hybrids containing the perovskite CsPbX<sub>3</sub> (X = Br, I) and the metal–organic structure (Ce)UiO-66-Y (Y = H, Br, NH<sub>2</sub>) were obtained by a simple ligand-assisted reprecipitation synthesis at room temperature. The research concerned the optimization of the perovskite synthesis method (the influence of various solvents, drying of stabilizers, and purification process), the method of obtaining hybrid materials, the characterization of their structural and surface properties. The combination of CsPbX<sub>3</sub> and (Ce)UiO-66-Y was described for the first time in this article. Morphology studies confirmed the simultaneous presence of perovskites and MOFs in the obtained material. Moreover, for the first time, this type of materials was tested in the hydrogen generation reaction. The most active sample (CPI@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub> 13:1) showed 162.5 μmol H<sub>2</sub>/g<sub>cat</sub> after 4 h of irradiation, while CsPbI<sub>3</sub> perovskite alone showed 141.3 μmol H<sub>2</sub>/g<sub>cat</sub> and MOF alone showed 2.95 μmol H<sub>2</sub>/g<sub>cat</sub>, thus showing a synergy effect of the obtained nanohybrid. The long-term stability test of the most active material showed that the sample produced hydrogen excellently for up to 15 h of reaction, producing up to 350 μmol H<sub>2</sub>/g<sub>cat</sub>. Thus, the CPI@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub> 13:1 sample remains active in the long-term reaction for almost twice as long as pure perovskite CsPbI<sub>3</sub> under the same experimental conditions. The conducted research confirmed that the stabilization of perovskites with metal–organic frameworks is promising, but further research on this topic should focus on the encapsulation of perovskites in MOF pores to protect them better from the reaction environment.

## Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

## CRedit authorship contribution statement

**Hanna Glowienke:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Validation, Methodology, Investigation, Data curation, Conceptualization. **Anna Pancielejko:** Writing – original draft, Visualization, Investigation. **Magdalena Miodyńska:** Writing – original draft, Investigation. **Anna Gołębiewska:** Writing – original draft, Visualization, Investigation. **Emilia Gontarek-Castro:** Writing – original draft, Investigation. **Tomasz Klimczuk:** Writing – original draft, Investigation. **Mirosław Krawczyk:** Writing – original draft, Investigation. **Mirosława Pawlyta:** Writing – original draft, Investigation. **Adriana Zaleska-Medynska:** Writing – review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition, Conceptualization.

## Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## Data availability

Data will be made available on request.

## Acknowledgments

This work has received financial support from the National Centre for Research and Development. The project “Pioneering hybrid materials for CO<sub>2</sub> photoconversion” (acronym HotHybrids) No.: NOR/SGS/HotHybrids/0130/2020-00 is financed by the Financial Mechanism of the European Economic Area (EEA) and the Norwegian Financial Mechanism 2014–2021.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2024.115731>.

## References

- [1] J. Luo, W. Zhang, H. Yang, Q. Fan, F. Xiong, S. Liu, D.L. Bin, Halide perovskite composites for photocatalysis: A mini review, *EcoMat* 3 (2021) 1–16, <https://doi.org/10.1002/eom2.12079>.
- [2] D. Yang, M. Cao, Q. Zhong, P. Li, X. Zhang, Q. Zhang, All-inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals: synthesis, surface engineering and applications, *J. Mater. Chem. A Mater.* 7 (2019) 757–789, <https://doi.org/10.1039/c8tc04381g>.
- [3] L. Protesescu, S. Yakunin, M.I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C.H. Hendon, R. X. Yang, A. Walsh, M.V. Kovalenko, Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut, *Nano Lett.* 15 (2015) 3692–3696, <https://doi.org/10.1021/nl5048779>.
- [4] K. Xu, E.T. Vickers, B. Luo, Q. Wang, A.L.C. Allen, H. Wang, Room temperature synthesis of cesium lead bromide perovskite magic sized clusters with controlled ratio of carboxylic acid and benzylamine capping ligands, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 208 (2019) 110341, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110341>.
- [5] Q. Pan, H. Hu, Y. Zou, M. Chen, L. Wu, D. Yang, X. Yuan, J. Fan, B. Sun, Q. Zhang, Microwave-assisted synthesis of high-quality “all-inorganic” CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) perovskite nanocrystals and their application in light emitting diodes, *J. Mater. Chem. C Mater.* 5 (2017) 10947, <https://doi.org/10.1039/c7tc03774k>.
- [6] M. Chen, Y. Zou, L. Wu, Q. Pan, D. Yang, H. Hu, Y. Tan, Solvothermal synthesis of high-quality all-inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals: from nanocube to ultrathin nanowire, *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1701121, <https://doi.org/10.1002/adfm.201701121>.
- [7] H. Jiang, C. Zang, Y. Dong, M. Lai, S. Xu, J. Xu, One-step preparation of ion-doped cesium lead halide perovskite nanocrystals by ultrasonication, particle & particle system characterization (2023) 2300032, <https://doi.org/10.1002/ppsc.202300032>.
- [8] J.A. Steele, M. Lai, Y. Zhang, Z. Lin, J. Hofkens, M.B.J. Roe, P. Yang, Phase transitions and anion exchange in all-inorganic halide perovskites, *Acc. Mater. Res.* 1 (2020) 3–15, <https://doi.org/10.1021/accountsmr.0c00009>.
- [9] M. Tai, C. Fai, J. Lau, H. Lin, Z. Wang, M. Tai, P.H. Lin, Advances in phase stability of cesium lead halide perovskites, *RRL Solar* 4 (2020) 2000494, <https://doi.org/10.1002/solr.202000495>.
- [10] K. Peng, L. Yu, M. Zhang, Synthesis of CsPbX<sub>3</sub> lead halide perovskite nanocrystals in flower-like TiO<sub>2</sub> matrices with enhanced stability, *J. Lumin.* 253 (2023) 119428, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119428>.
- [11] S. Gull, S. Batool, G. Li, M. Idress, Synthesis of cesium lead halide perovskite / zinc oxide (CsPbX<sub>3</sub>/ZnO, X = Br, I) as heterostructure photocatalyst with improved activity for heavy metal degradation, *Front. Chem.* 10 (2022) 1–11, <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.1020484>.
- [12] L. Chao, J. Tang, S. Lin, Y. Lee, Y. Chen, C. Hsieh, L. Chen, Z. Tseng, Facile room-temperature synthesis of highly air-stable and moisture-resistant CsPbX<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites for tunable white light-emitting diodes, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 136 (2021) 106158, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106158>.
- [13] A. Pan, S. Huang, Y. Wu, M. Jia, Y. Shi, Y. Liu, P. Wangyang, L. He, Y. Liu, CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite nanocrystal grown on MXene nanosheets for enhanced photoelectric detection and photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction, *J. Phys. Chem. Lett.* 10 (2019) 6590–6597, <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.9b02605>.
- [14] Z. Lian, B. Wang, Z. Wu, H. Lin, S. Yan, J. Li, K. Zhang, Q. Zeng, J. Xu, S. Chen, S. Wang, K.W. Ng, Highly stable CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals encapsulated in metal–organic frameworks for white light-emitting diodes, *ACS Appl. Nano Mater.* 6 (2023) 1808–1816, <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c04758>.
- [15] J. Huang, Y. Dong, H. Zhao, H. Chen, D. Kuang, C. Su, Efficient encapsulation of CsPbBr<sub>3</sub> and Au nanocrystals in mesoporous metal–organic frameworks towards synergetic photocatalytic CO<sub>2</sub>, *J. Mater. Chem. A Mater.* 10 (2022) 25212–25219, <https://doi.org/10.1039/d2ta06561d>.
- [16] Y. Xi, X. Zhang, Y. Shen, W. Dong, Z. Fan, K. Wang, S. Zhong, S. Bai, Aspect ratio dependent photocatalytic enhancement of CsPbBr<sub>3</sub> in CO<sub>2</sub> reduction with two-dimensional metal organic framework as a cocatalyst, *Appl. Catal. B* 297 (2021) 120411, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120411>.

- [17] G. Qiao, D. Guan, S. Yuan, H. Rao, X. Chen, J. Wang, J. Qin, J. Xu, J. Yu, Perovskite quantum dots encapsulated in a mesoporous metal-organic framework as synergistic photocathode materials, *J. Am. Chem. Soc.* 143 (2021) 14252–14260, <https://doi.org/10.1021/jacs.1c05907>.
- [18] A. Kuc, A. Enyashin, G. Seifert, Metal-organic frameworks: structural, energetic, electronic, and mechanical properties, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 8179–8186, <https://doi.org/10.1021/jp072085x>.
- [19] J.R. Long, L.J. Murray, M. Dinca, Hydrogen storage in metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1294–1314, <https://doi.org/10.1039/b802256a>.
- [20] C. Xu, R. Fang, R. Luque, L. Chen, Y. Li, Functional metal-organic frameworks for catalytic applications, *Coord. Chem. Rev.* 388 (2019) 268–292, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.03.005>.
- [21] X. Zhao, Y. Wang, D. Li, X. Bu, P. Feng, Metal-organic frameworks for separation, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1–34, <https://doi.org/10.1002/adma.201705189>.
- [22] V. V. Butova, S.M. A., G.A. A., L.K. A., L. C., Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization, *Russ. Chem. Rev.* 85 (2016) 280, <https://doi.org/10.1070/RCR4554>.
- [23] S. Dai, E. Montero-Lanzuela, A. Tissot, H.G. Baldovi, H. Garcia, S. Navalón, C. Serre, Room temperature design of Ce(IV)-MOFs: from photocatalytic HER and OER to overall water splitting under simulated sunlight irradiation, *Chem. Sci.* 14 (2023) 3451–3461, <https://doi.org/10.1039/d2sc05161c>.
- [24] M. Lammert, M.T. Wharmby, S. Smolders, B. Bueken, A. Lieb, K.A. Lomachenko, D. De Vos, N. Stock, Cerium-based metal organic frameworks with UiO-66 architecture: synthesis, properties and redox catalytic activity, *ChemComm* 51 (2015) 12578–12581, <https://doi.org/10.1039/c5cc02606g>.
- [25] X. Wu, L. Gagliardi, D.G. Truhlar, Cerium metal-organic framework for photocatalysis, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 7904–7912, <https://doi.org/10.1021/jacs.8b03613>.
- [26] H. Chen, C. Liu, W. Guo, Z. Wang, Y. Shi, Y. Yu, L. Wu, Functionalized UiO-66(Ce) for photocatalytic organic transformation: the role of active sites modulated by ligand functionalization, *Catal. Sci. Technol.* 66 (2022) 1812–1823, <https://doi.org/10.1039/d1cy02344f>.
- [27] P. Parnicka, W. Lisowski, T. Klimczuk, A. Mikolajczyk, A. Zaleska-Medynska, A novel (Ti/Ce)UiO-X MOFs@TiO<sub>2</sub> heterojunction for enhanced photocatalytic performance: Boosting via Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> and Ti<sup>4+</sup>/Ti<sup>3+</sup> redox mediators, *Appl. Catal. B* 310 (2022) 121349, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121349>.
- [28] Y. Wang, H. Jin, Y. Li, J. Fang, C. Chen, Ce-based organic framework enhanced the hydrogen evolution ability of ZnCdS photocatalyst, *Int. J. Hydrogen Energy* 47 (2022) 962–970, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.090>.
- [29] L. Ding, F. Bai, B. Borjigin, Y. Li, H. Li, X. Wang, Embedding Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> QDs into Ce-UiO-66-H in situ construct a novel bifunctional material for capturing and photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>, *Chem. Eng. J.* 446 (2022) 137102, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137102>.
- [30] W. Wang, S. Song, P. Wang, M. He, Z. Fang, X. Yuan, H. Li, C. Li, X. Wang, Y. Wei, W. Song, H. Xu, Z. Li, Chemical bonding of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/UiO-66(Zr/Ce) from Zr and Ce single atoms for efficient photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> under visible light, *ACS Catal.* 13 (2023) 4597–4610, <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c06255>.
- [31] L. Ding, C. Shen, Y. Zhao, Y. Chen, L. Yuan, H. Yang, X. Liang, W. Xiang, L. Li, CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals glass facilitated with Zn ions for photocatalytic hydrogen production via H<sub>2</sub>O splitting, *Mol. Catal.* 483 (2020) 1–7, <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110764>.
- [32] S.L. Estes, M.R. Antonio, L. Soderholm, Tetraivalent Ce in the nitrate-decorated hexanuclear cluster [Ce<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>4</sub>]<sup>12+</sup>: A structural end point for ceria nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 5810–5818, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00644>.
- [33] C. Wang, A.S.R. Chesman, J.J. Jasieniak, Stabilizing the cubic perovskite phase of CsPbI<sub>3</sub> nanocrystals by using an alkyl phosphonic acid, *Chem. Commun.* 53 (2017) 232–235, <https://doi.org/10.1039/C6CC08282C>.
- [34] H. Ma, M. Imran, Z. Dang, Z. Hu, Growth of metal halide perovskite, from nanocrystal to micron-scale crystal: A review, *Crystals (Basel)* 8 (2018) 182, <https://doi.org/10.3390/cryst8050182>.
- [35] C.A. López, C. Abia, M.C. Alvarez-Galván, B.-K. Hong, M.V. Martínez-Huerta, F. Serrano-Sánchez, F. Carrascosa, A. Castellanos-Gómez, M.T. Fernández-Díaz, J. A. Alonso, Crystal structure features of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite prepared by mechanochemical synthesis, *ACS Omega* 5 (2020) 5931–5938, <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04248>.
- [36] P. Sujith, M. Pratheek, S.R. Parne, P. Predeep, Growth and characterization of high-quality orthorhombic phase CsPbBr<sub>3</sub> perovskite single crystals for optoelectronic applications, *J. Electron. Mater.* 52 (2023) 718–729, <https://doi.org/10.1007/s11664-022-10042-w>.
- [37] X. He, Y. Qiu, S. Yang, Fully-inorganic trihalide perovskite nanocrystals: A new research frontier of optoelectronic materials, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1700775, <https://doi.org/10.1002/adma.201700775>.
- [38] J. Yassin, A. Taddesse, M. Sanchez-Sanchez, Room temperature synthesis of high-quality Ce(IV)-based MOFs in water, *Microporous Mesoporous Mater.* 324 (2021) 111303, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111303>.
- [39] W. Chen, X. Tang, P. Wangyang, Y. Zhiqiang, D. Zhou, F. Chen, S. Li, H. Lin, F. Zeng, D. Wu, K. Sun, M. Li, Y. Huang, W. Hu, Z. Zang, J. Du, Surface-passivated cesium lead halide perovskite quantum dots: toward efficient light-emitting diodes with an inverted sandwich structure, *Adv. Opt. Mater.* 6 (2018) 1800007, <https://doi.org/10.1002/adom.201800007>.
- [40] R. Rego, G. Sriram, K.V. Ajeya, H.-Y. Jung, M. Kurkuri, M. Kigga, Cerium based UiO-66 MOF as a multipollutant adsorbent for universal water purification, *J. Hazard. Mater.* 416 (2021) 125941, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125941>.
- [41] E.E. Ghadim, M. Walker, R.I. Walton, Rapid synthesis of cerium-UiO-66 MOF nanoparticles for photocatalytic dye degradation, *Dalton Trans.* (2023), <https://doi.org/10.1039/D3DT00890H>.
- [42] B.-C. Luo, L.-Y. Yuan, Z.-F. Chai, W.-Q. Shi, Q. Tang, U(VI) capture from aqueous solution by highly porous and stable MOFs: UiO-66 and its amine derivative, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 307 (2015), <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4108-3>.
- [43] N. Sundaraganesan, H. Saleem, S. Mohan, FTIR and Laser Raman Spectra of 2-Amino-5-bromobenzoic acid, 2004.
- [44] H. Chen, Y. Wang, J. Wang, W. Liu, Thermal stability of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots assembled with SBA-15, *Coatings* 11 (2021), <https://doi.org/10.3390/coatings11080953>.
- [45] S. Dastidar, D.A. Egger, L.Z. Tan, S.B. Cromer, A.D. Dillon, S. Liu, L. Kronik, A. M. Rappe, A.T. Fafarman, High chloride doping levels stabilize the perovskite phase of cesium lead iodide, *Nano Lett.* 16 (2016) 3563–3570, <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00635>.
- [46] S. Li, P. Luo, H. Wu, C. Wei, Y. Hu, G. Qiu, Strategies for improving the performance and application of MOFs photocatalysts, *ChemCatChem* 11 (2019) 2978–2993, <https://doi.org/10.1002/cctc.201900199>.
- [47] J. Woo, Y. Kim, J.M. Bae, T.G. Kim, J. Kim, D. Lee, S. Jeong, Highly stable cesium lead halide perovskite nanocrystals through in situ lead halide inorganic passivation, *Chem. Mater.* 29 (2017), <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02669>.
- [48] X. Tang, Z. Hu, W. Chen, X. Xing, Z. Zang, W. Hu, J. Qiu, J. Du, Y. Leng, X. Jiang, L. Mai, Room temperature single-photon emission and lasing for all-inorganic colloidal perovskite quantum dots, *Nano Energy* 28 (2016) 462–468, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.08.062>.
- [49] A. Pan, X. Ma, S. Huang, Y. Wu, J. Mengjun, P. Wangyang, Y. Liu, Y. Shi, L. He, Y. Liu, CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystal grown on MXene nanosheets for enhanced photoelectric detection and photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction, *J. Phys. Chem. Lett.* 2019 (2019), <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.9b02605>.
- [50] J.F. Moulder, W.F. Stickle, W.M. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, in: 1992. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:133719866>.
- [51] R. Eloiardi, P. Cakir, F. Huber, A. Seibert, R. Konings, T. Gouder, X-ray photoelectron spectroscopy study of the reduction and oxidation of uranium and cerium single oxide compared to (U-Ce) mixed oxide films, *Appl. Surf. Sci.* 457 (2018), <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.148>.
- [52] M. Krawczyk, M. Holdynski, W. Lisowski, J.W. Sobczak, A. Jablonski, Electron inelastic mean free paths in cerium dioxide, *Appl. Surf. Sci.* 341 (2015) 196–202, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.177>.
- [53] M. Miodyńska, T. Klimczuk, W. Lisowski, A. Zaleska-Medynska, Bi-based halide perovskites: Stability and opportunities in the photocatalytic approach for hydrogen evolution, *Catal. Commun.* 177 (2023) 106656, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2023.106656>.
- [54] C. J. P. A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S. W. Gaarenstroom, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database 20, Version 4.1, (n.d.).
- [55] C. Hartmann, G. Sadoughi, R. Félix, E. Handick, H.W. Klemm, G. Peschel, E. Madej, A.B. Fuhrich, X. Liao, S. Raoux, D. Abou-Ras, D. Wargulski, T. Schmidt, R.G. Wilks, H. Snaith, M. Bär, Spatially resolved insight into the chemical and electronic structure of solution-processed perovskites—Why to (not) worry about pinholes, *Adv. Mater. Interfaces* 5 (2018) 1701420, <https://doi.org/10.1002/admi.201701420>.
- [56] G.E. Eperon, G.M. Paternò, R.J. Sutton, A. Zampetti, A.A. Haghighirad, F. Cacialli, H.J. Snaith, Inorganic caesium lead iodide perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A Mater.* 3 (2015) 19688–19695, <https://doi.org/10.1039/C5TA06398A>.
- [57] O.K. Farha, A. Özgür Yazaydin, I. Eryazici, C.D. Malliakas, B.G. Hauser, M. G. Kanatzidis, S.T. Nguyen, R.Q. Snurr, J.T. Hupp, De novo synthesis of a metal-organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities, *Nat. Chem.* 2 (2010) 944–948, <https://doi.org/10.1038/nchem.834>.
- [58] X.P. Wu, L. Gagliardi, D.G. Truhlar, Cerium Metal-Organic Framework for Photocatalysis, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 7904–7912, <https://doi.org/10.1021/jacs.8b03613>.
- [59] S. Dai, E. Montero-Lanzuela, A. Tissot, H.G. Baldovi, H. Garcia, S. Navalón, C. Serre, Room temperature design of Ce(IV)-MOFs: from photocatalytic HER and OER to overall water splitting under simulated sunlight irradiation, *Chem. Sci.* 14 (2023) 3451–3461, <https://doi.org/10.1039/d2sc05161c>.
- [60] Q. Li, Y. Zhang, G. Zhang, Y. Wang, H. Pang, Recent advances in the development of perovskite/metal-organic frameworks composites, *National Science Open* 2 (2023) 20220065, <https://doi.org/10.1360/nso/20220065>.
- [61] S. Feng, S. Ning, L. Wang, J. Zhao, J. Ou, Z. Wu, S. Luo, Z. Lin, K. Yan, C. Wu, Y. Xu, Modifying CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) with a zeolitic imidazolate framework through mechanical milling for aqueous photocatalytic H<sub>2</sub> evolution, *ACS Appl. Energy Mater.* 5 (2022) 6248–6255, <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c00615>.
- [62] S.H. Kim, K.D. Park, H.S. Lee, Growth kinetics and optical properties of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals, *Energies (Basel)* 14 (2021), <https://doi.org/10.3390/en14020275>.
- [63] D. Liu, W. Zha, Y. Guo, R. Sa, Insight into the improved phase stability of CsPbI<sub>3</sub> from First-Principles Calculations, *ACS Omega* 5 (2020) 893–896, <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03838>.
- [64] P. Acharyya, P. Pal, P.K. Samanta, A. Sarkar, S.K. Pati, K. Biswas, Single pot synthesis of indirect band gap 2D CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> nanosheets from direct band gap 3D CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals and the origin of their luminescence properties, *Nanoscale* 11 (2019) 4025–4034, <https://doi.org/10.1039/c8nr09349k>.
- [65] M. Miodyńska, T. Klimczuk, W. Lisowski, A. Zaleska-Medynska, Bi-based halide perovskites: Stability and opportunities in the photocatalytic approach for

- hydrogen evolution, *Catal. Commun.* 177 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2023.106656>.
- [66] M. Miodynska, A. Mikolajczyk, P. Mazierski, T. Klimczuk, W. Lisowski, G. Trykowski, A. Zaleska-Medynska, Lead-free bismuth-based perovskites coupled with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: A machine learning based novel approach for visible light induced degradation of pollutants, *Appl. Surf. Sci.* 588 (2022) 152921, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152921>.
- [67] G. Liu, W. Jaegermann, J. He, V. Sundström, L. Sun, XPS and UPS characterization of the TiO<sub>2</sub>/ZnPcGly heterointerface: alignment of energy levels, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 5814–5819, <https://doi.org/10.1021/jp014192b>.
- [68] M. Pisarek, M. Krawczyk, M. Hołdyński, W. Lisowski, Plasma nitriding of TiO<sub>2</sub> nanotubes: N-doping in situ investigations using XPS, *ACS Omega* 5 (2020) 8647–8658, <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00094>.
- [69] A. Pancielejko, M. Miodynska, H. Głowienke, A. Gołabiewska, E. Gontarek-Castro, T. Klimczuk, M. Krawczyk, G. Trykowski, A. Zaleska-Medynska, Rational designing of TiO<sub>2</sub>-X@Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>X<sub>9</sub> nanocomposite for boosted hydrogen evolution, *Catal. Today* 432 (2024), <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114626>.
- [70] O. Savateev, Y. Zou, Identification of the structure of triethanolamine oxygenation products in carbon nitride photocatalysis, *ChemistryOpen* 11 (2022), <https://doi.org/10.1002/open.202200095>.
- [71] J.L. Clabel H, J. Chacaliaza-Ricaldi, E. Marega, Potential application of perovskite structure for water treatment: effects of band gap, band edges, and lifetime of charge carrier for photocatalysis, *Front. Nanotechnol.* 4 (2022). <https://doi.org/10.3389/fnano.2022.827925>.

# Supporting Information

## Novel room-temperature synthesis of pioneering CsPbX<sub>3</sub>@(Ce)UiO-66-Y hybrid nanomaterials for boosted photocatalytic hydrogen evolution

Hanna Głowienke <sup>a</sup>, Anna Pancielejko <sup>a</sup>, Magdalena Miodyńska <sup>a</sup>, Anna Gołąbiewska <sup>a</sup>, Emilia Gontarek-Castro <sup>a</sup>, Tomasz Klimczuk <sup>b</sup>, Mirosław Krawczyk <sup>c</sup>, Mirosława Pawlyta <sup>d</sup>, Adriana Zaleska-Medynska <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Environmental Technology, Faculty of Chemistry, University of Gdansk, Wita Stwosza 63 Street, 80-308 Gdansk, Poland

<sup>b</sup> Faculty of Applied Physics and Mathematics and Advanced Materials Centre, Gdansk University of Technology, 80-233 Gdansk, Poland

<sup>c</sup> Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44-52 Street, 01-224 Warsaw, Poland

<sup>d</sup> Faculty of Mechanical Engineering, Silesian University of Technology, Konarskiego 18a Street, 44-100 Gliwice, Poland

### Description of parameters checked during optimization of synthesis conditions:

**The influence of reaction stabilizers (oleic acid (OA) and oleylamine (OLAM))** (Figure 1f-g) – in the case of adding only one dried stabilizer (OA or OLAM) or adding not dried OA and OLAM (without changing the added amount described in methodology in main manuscript), no powder or any other product was received, which confirmed the essential role of stabilization in obtaining perovskite structures.

**The influence of various solvents (toluene instead of hexane/anhydrous ethanol)** (Figure 1h) – when 50 ml of toluene is used instead of hexane/anhydrous ethanol, perovskites with a different crystal structure (Figure S1) and morphology (Figure S2) were formed. In addition, the products obtained remained slightly tacky even after drying. The CsPbI<sub>3</sub> (CPI) perovskite obtained using toluene was tested in the photocatalytic hydrogen generation reaction, and the results were slightly lower than in the case of CPI obtained in the hexane/anhydrous ethanol system. For this reason, perovskites obtained in the hexane/anhydrous ethanol system were used for further research.

**Purification of perovskites** (Figure 1i) – purification of CPI perovskites with ethyl acetate did not affect their crystal structure (Figure S1). However, the photocatalytic activity of the purified perovskites was significantly lower. For this reason, perovskite samples were not purified after their synthesis.

**Different order of reactants during CPI@(Ce)UiO-66 hybrid synthesis** (Figure 2g-j) – several pathways were tested to obtain hybrids consisting of perovskites and metal-organic frameworks, while maintaining the same amounts of reagents used as in the methodology

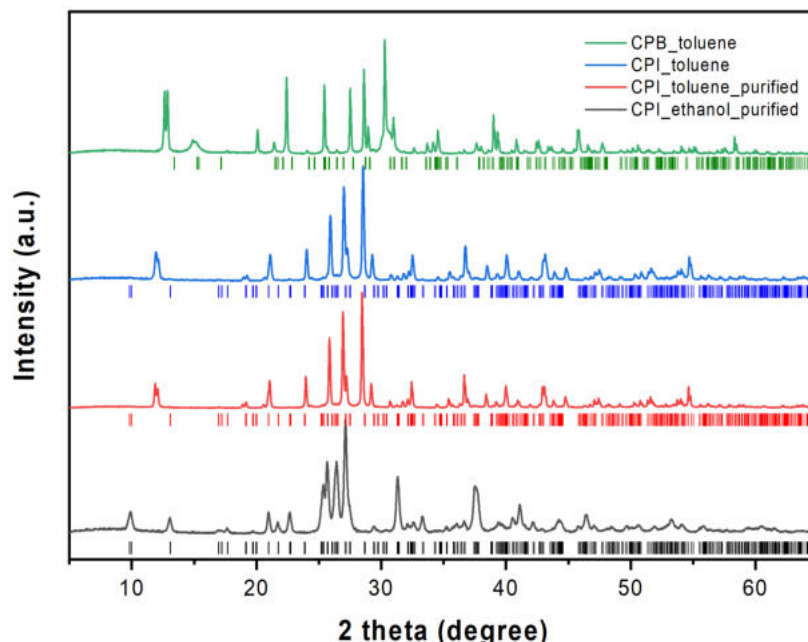
described in the main manuscript. The aim of these optimizations was to obtain a hybrid with the highest photocatalytic activity.

**a)** a mixture of CsI, (Ce)UiO-66, and DMF which was stirred for 30 minutes, then PbI<sub>2</sub> was added and stirred for 10 minutes. The procedure was continued as shown in Figure 2b,d,e,f.

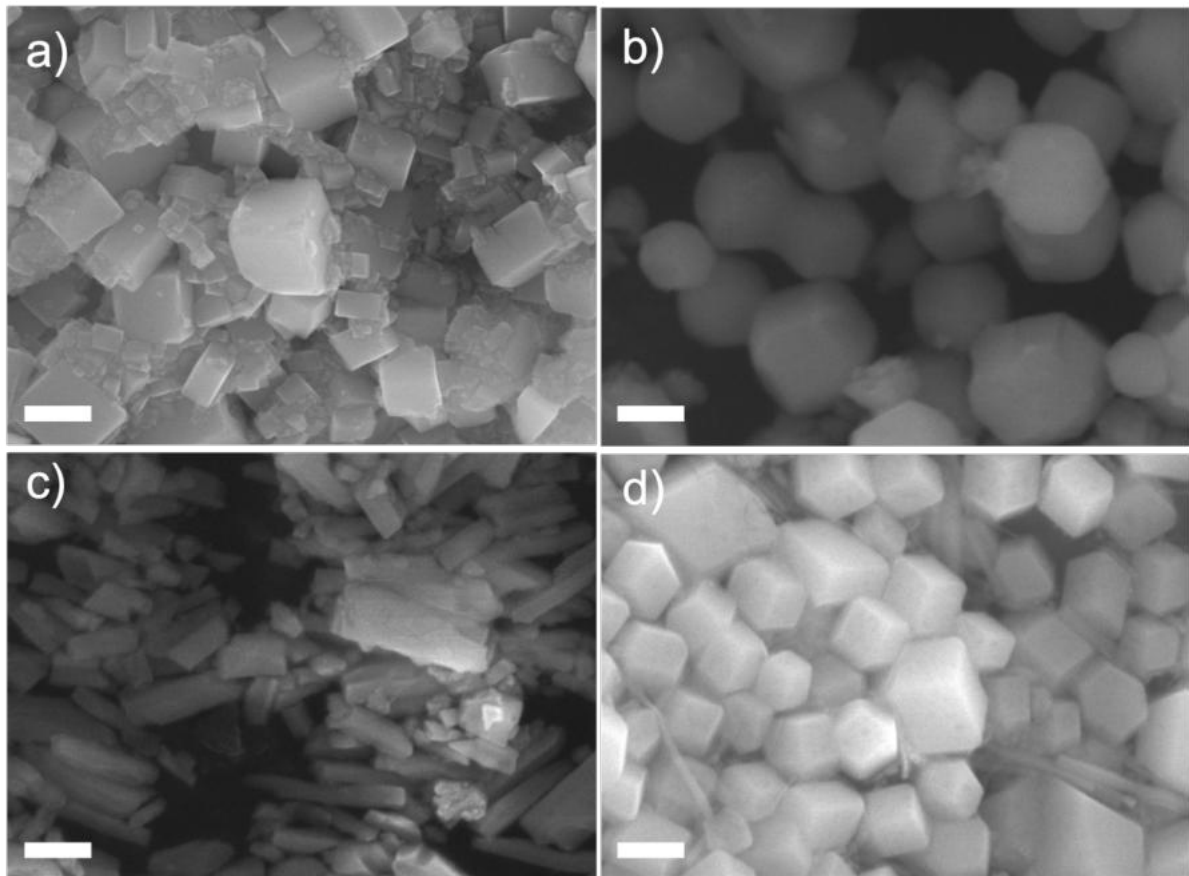
**b)** a mixture of PbI<sub>2</sub>, (Ce)UiO-66, and DMF was first prepared and stirred for 30 minutes, then CsI was added and stirred for 10 minutes. Then the procedure was continued according to the scheme shown in Figure 2b,d,e,f.

**c)** CsI, PbI<sub>2</sub>, and DMF were added simultaneously, then OA and OLAm were added and after 30 minutes of stirring, (Ce)UiO-66 was added (Figure 2a-c).

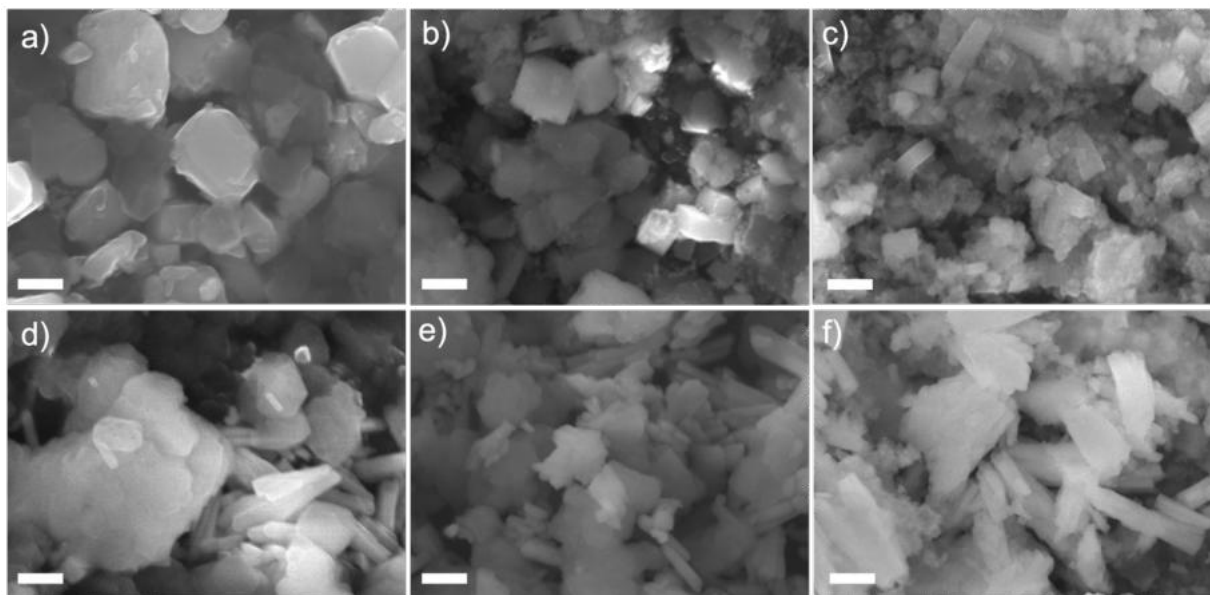
The different order of added reagents in CPI@(Ce)UiO-66\_13:1 series did not significantly affect the crystal structure of products reflected by the XRD spectra (shown in Figure 2k). The characteristic peaks with high crystallite form (Ce)UiO-66 and CPI were observed. However, the photocatalytic activity of the sample obtained by method **a)** (marked on the graph as CPI@(Ce)UiO-66\_13:1\_CsI) and **b)** (marked on the graph as CPI@(Ce)UiO-66\_13:1\_PbI<sub>2</sub>) was significantly lower than the sample prepared by **c)** (marked on the graph as CPI@(Ce)UiO-66\_13:1), as shown in Figure 2L. For this reason, method **c)** was chosen to obtain a series of samples.



**Figure S1** X-ray diffraction patterns of perovskites obtained in different solvents (toluene) and one sample purified with ethyl acetate



**Figure S2** SEM images of perovskites a)  $\text{CsPbBr}_3$  (CPB) obtained with hexane/anhydrous ethanol, b)  $\text{CsPbBr}_3$  (CPB) obtained with toluene, c)  $\text{CsPbI}_3$  (CPI) obtained with hexane/anhydrous ethanol, d)  $\text{CsPbI}_3$  (CPI) obtained with toluene. The scale bars in the SEM images are 250 nm



**Figure S3** SEM photos of a) CPB@(Ce)UiO-66\_13:1, b) CPB@(Ce)UiO-66-Br\_17:1, c) CPB@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>\_13:1, d) CPI@(Ce)UiO-66\_13:1, e) CPI@(Ce)UiO-66-Br\_17:1, f) CPI@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>\_13:1. The scale bars in the SEM images are 250 nm

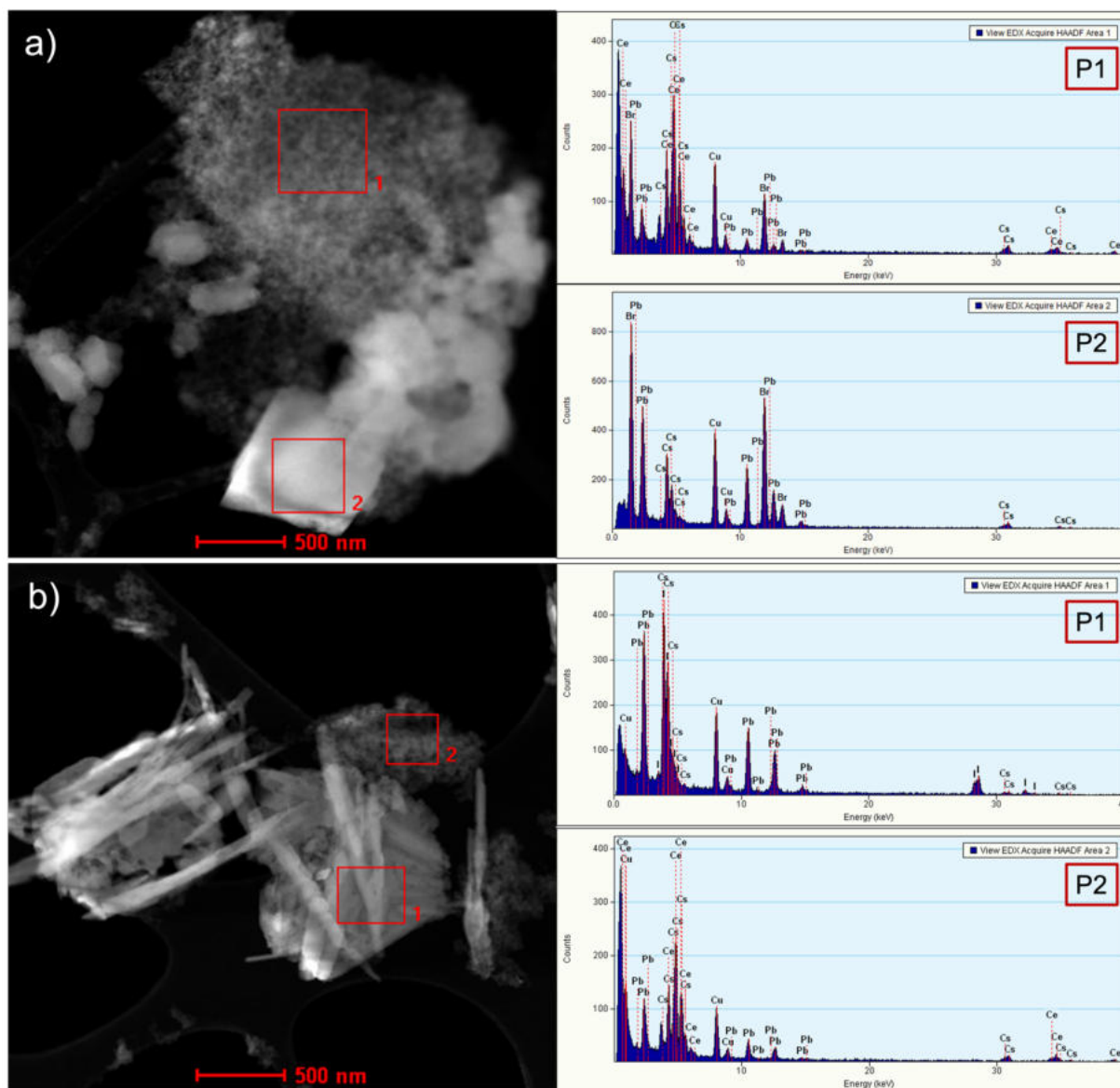
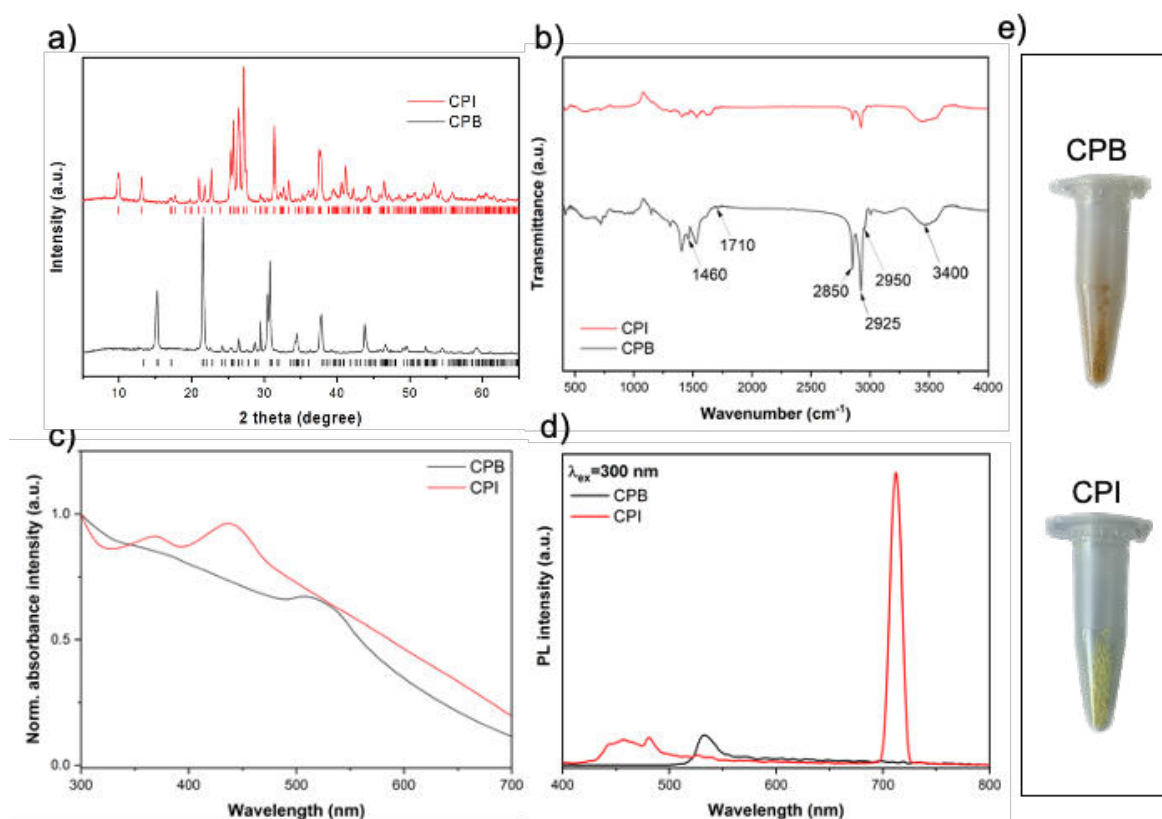
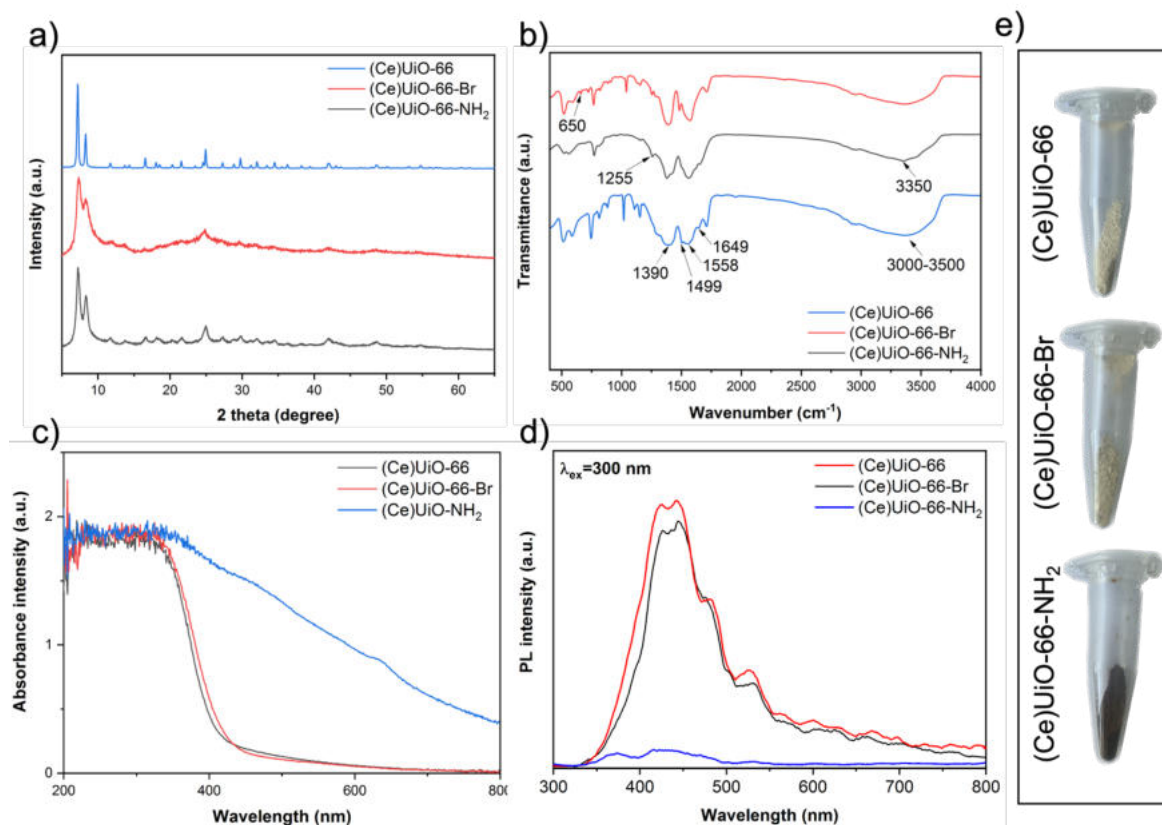


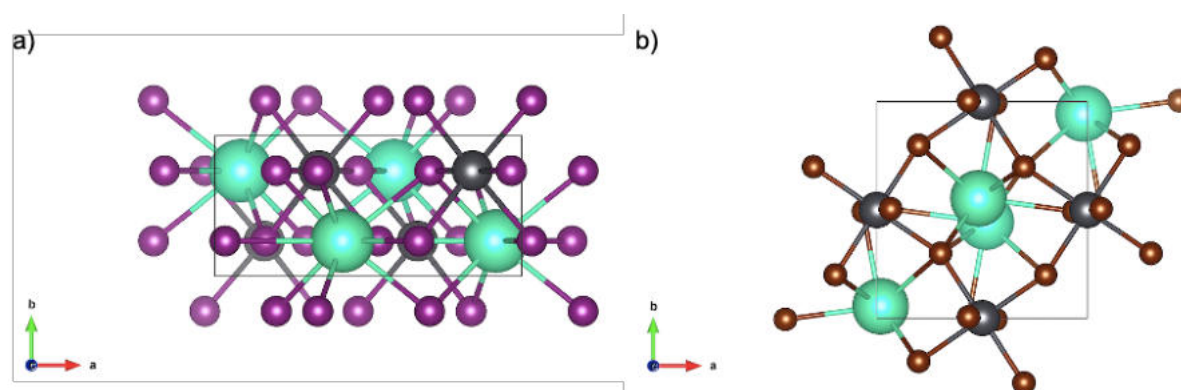
Figure S4 TEM images with EDS (P1, P2) analysis of a) CPB@((Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>)<sub>13:1</sub> and b) CPI@((Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>)<sub>13:1</sub>



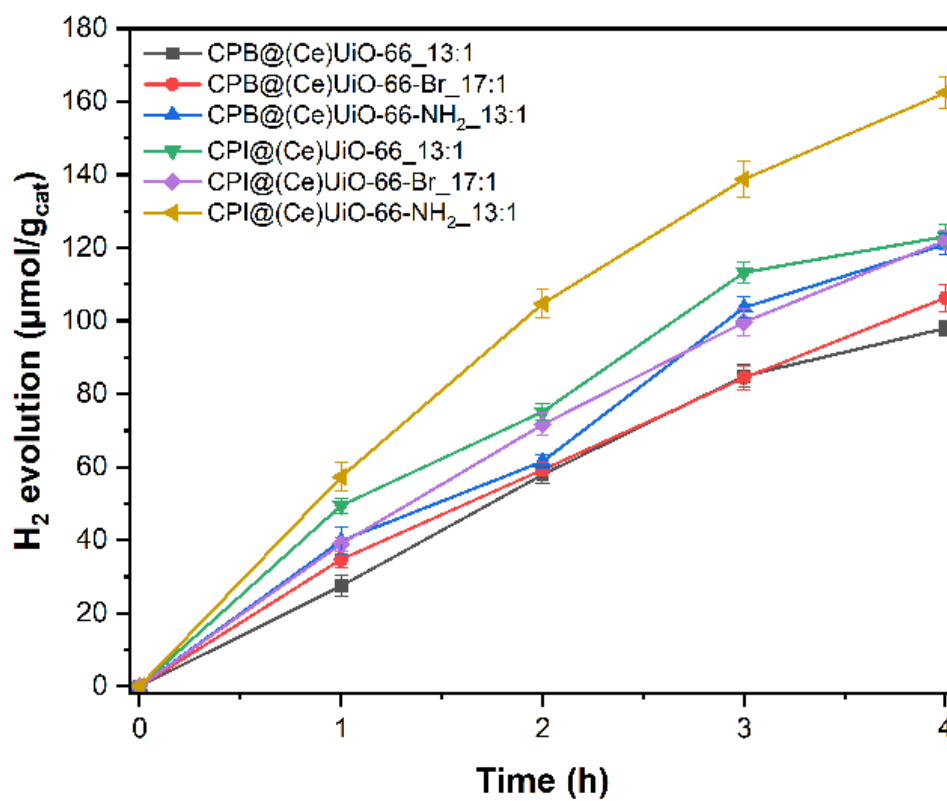
**Figure S5** a) X-ray diffraction patterns, b) FTIR spectra, c) UV-Vis absorption, d) photoluminescence and e) photograph of obtained perovskites  $\text{CsPbBr}_3$  (CPB) and  $\text{CsPbI}_3$  (CPI)



**Figure S6** a) X-ray diffraction patterns, b) FTIR spectra, c) UV-Vis absorption, d) photoluminescence and e) photograph of obtained MOFs  $(\text{Ce})\text{UiO-66-Y}$  ( $Y=\text{H, Br, NH}_2$ )



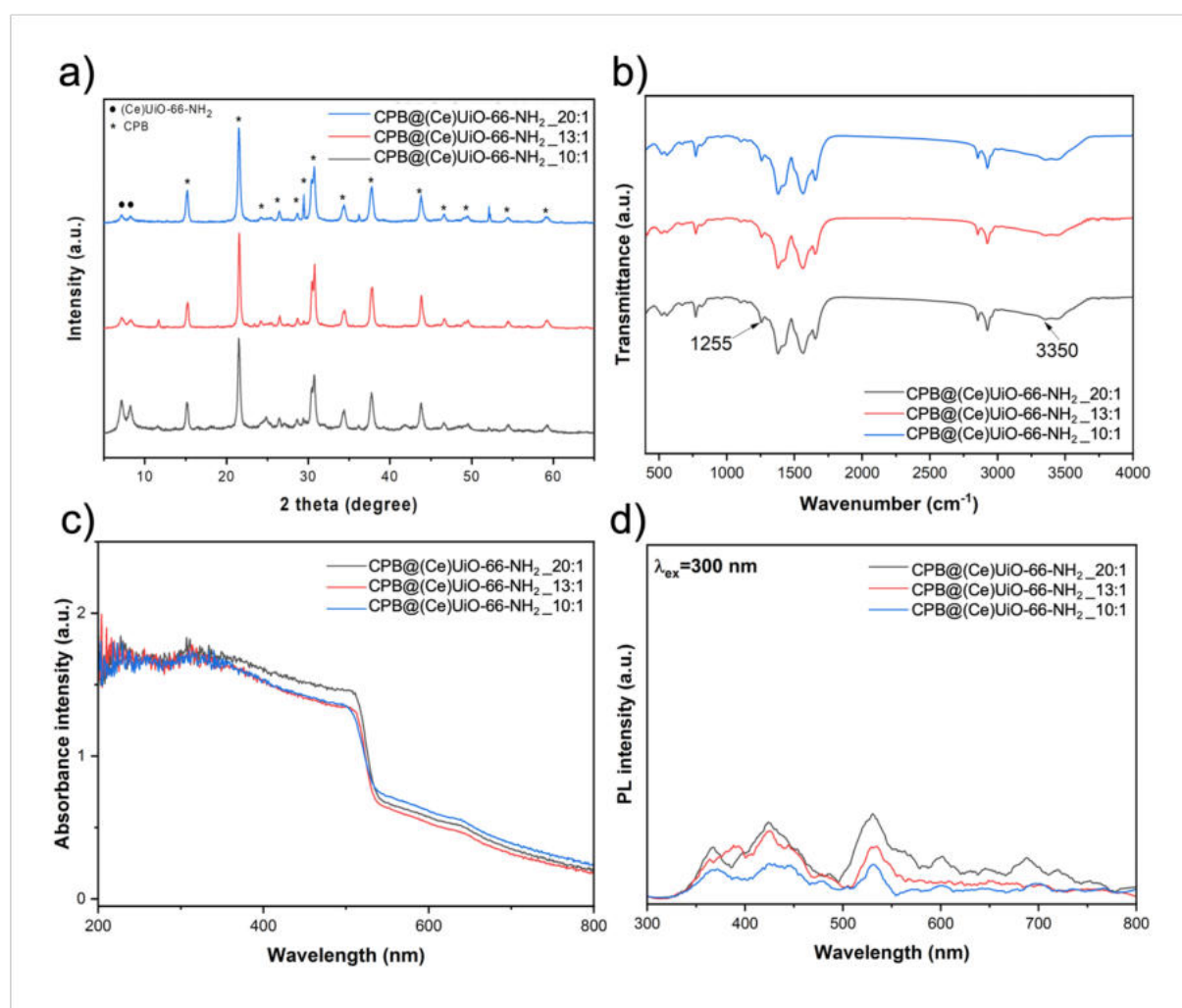
**Figure S7** Crystal structure of a) CPI (cif number: 161480) and b) CPB (cif number: 14613) generated from VESTA 3.5.8



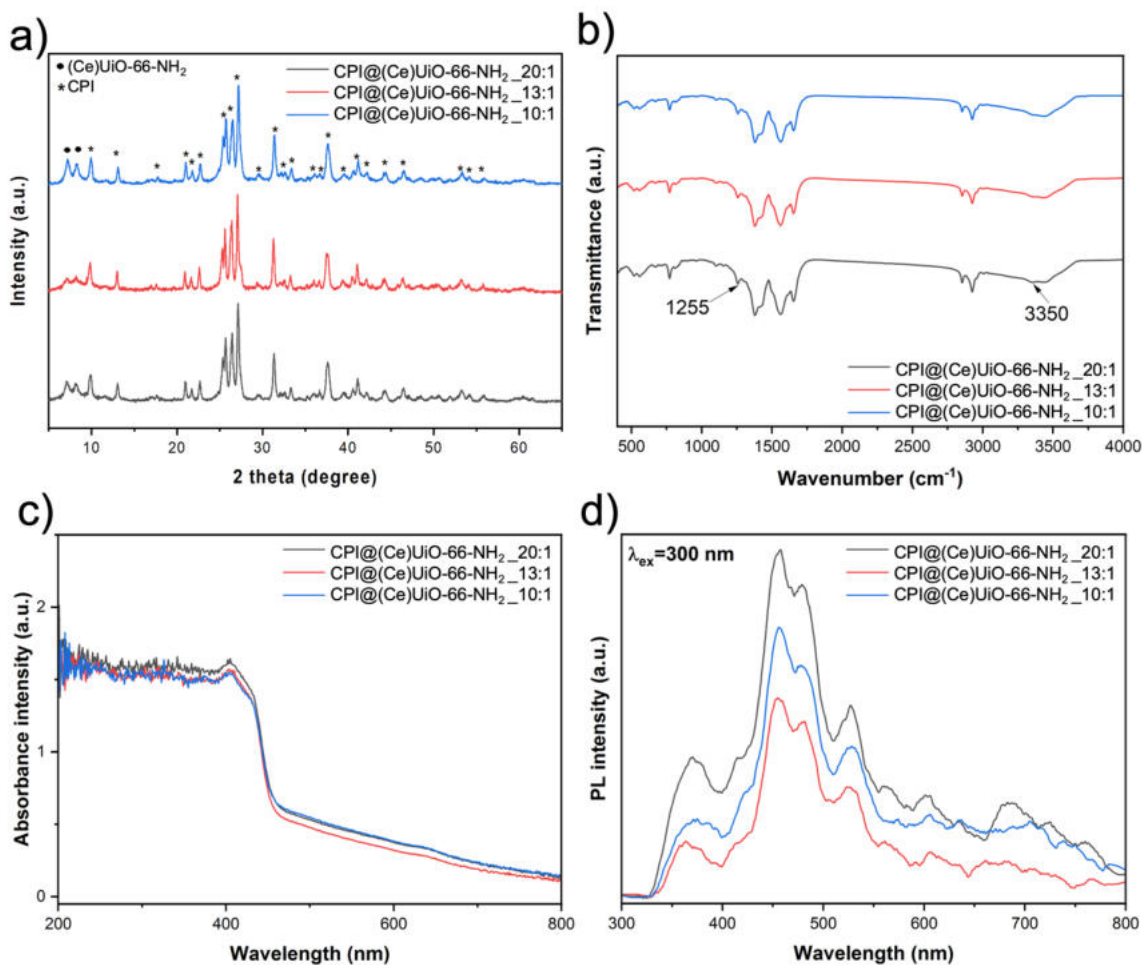
**Figure S8** Photocatalytic hydrogen evolution performance of hybrids under UV-Vis light irradiation

### Characterization of the materials prepared with various molar ratio of perovskite to MOF:

Figures S9 and S10 present XRD, UV-Vis absorption, FTIR and PL plots of CPB@(*Ce*)UiO-66-NH<sub>2</sub> and CPI@(*Ce*)UiO-66-NH<sub>2</sub>, with different molar ratio of perovskite to MOF (13:1, 20:1 and 10:1) respectively. The peaks in the XRD diagram originating from MOF increase in intensity with increasing the amount of MOF added to the synthesis. Changing the amount of MOF added did not change the FTIR results, and the bands in the UV-Vis absorption plot are also very similar to each other. According to PL plots, with the growing amount of (*Ce*)UiO-66-NH<sub>2</sub> in their structure. The results show that amount of MOF with amino groups have a clear PL quenching effect on hybrid materials.



**Figure S9** a) X-ray diffraction patterns, b) FTIR spectra, c) UV-Vis absorption and d) photoluminescence of obtained hybrids with CsPbBr<sub>3</sub> (CPB) and (*Ce*)UiO-66-NH<sub>2</sub> in different molar ratio (20:1, 13:1 and 10:1)

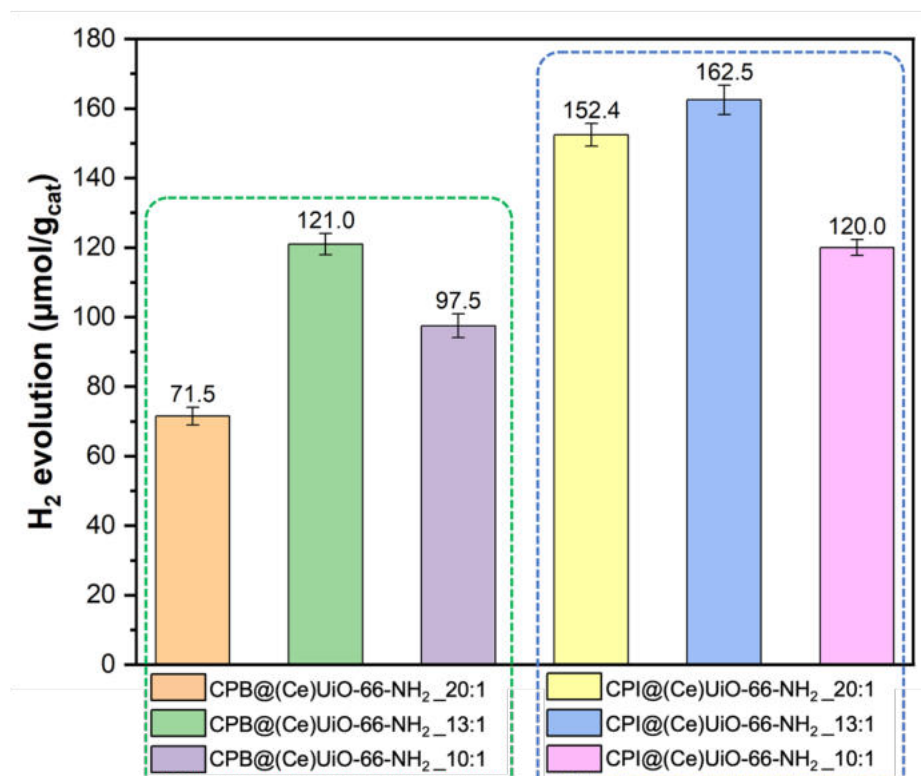


**Figure S10** a) X-ray diffraction patterns, b) FTIR spectra, c) UV-Vis absorption and d) photoluminescence of obtained hybrids with CsPbI<sub>3</sub> (CPI) and (Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub> in different molar ratio (20:1, 13:1 and 10:1)

ICP-MS analysis was also performed to determine the Pb : Ce ratio in CPI@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub> hybrids containing different amounts of MOF (Table S1). There is a noticeable trend of increasing amount of cerium in relation to lead in the proposed hybrids.

**Table S1** ICP-MS analysis for CPI@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub> hybrids with MOF in different molar ratio (20:1, 13:1 and 10:1)

Sample	Pb : Ce ratio (% m/m)
CPI@(Ce)UiO-66-NH <sub>2</sub> 20:1	26.8 : 3.9
CPI@(Ce)UiO-66-NH <sub>2</sub> 13:1	23.2 : 6.8
CPI@(Ce)UiO-66-NH <sub>2</sub> 10:1	22.8 : 6.4



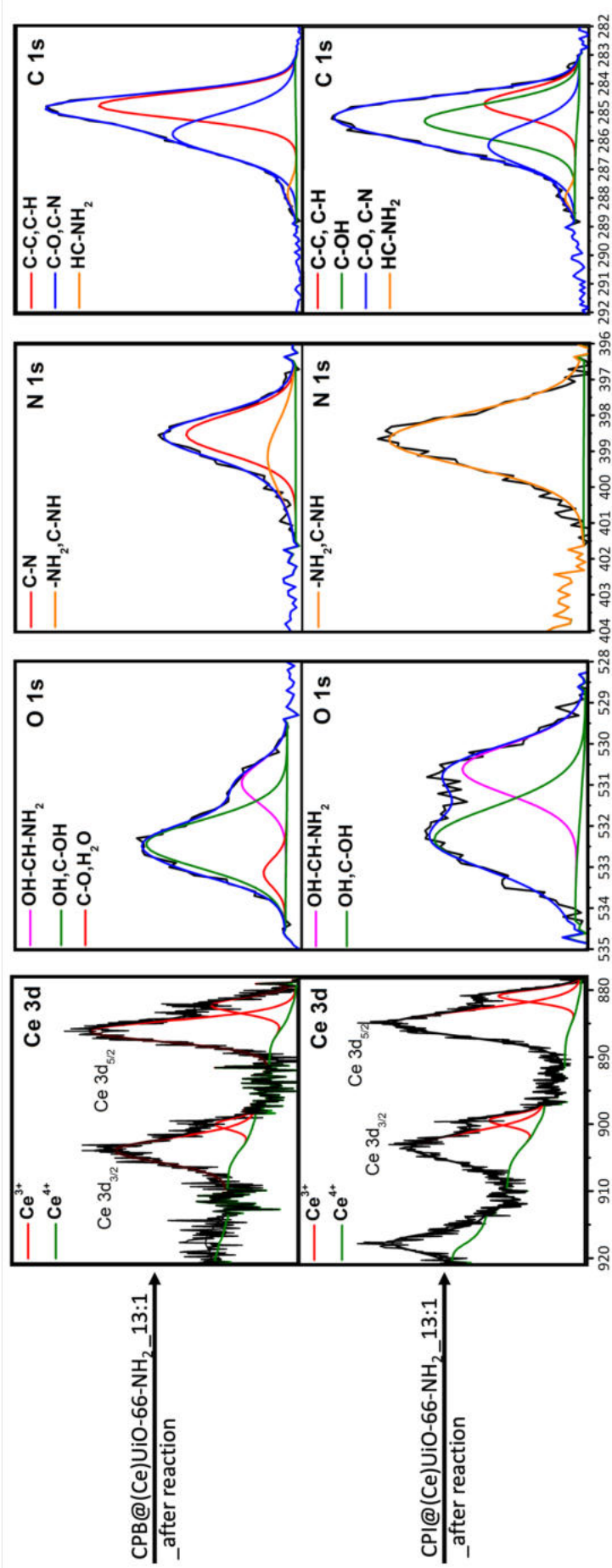
**Figure S11** Photocatalytic hydrogen evolution after 4h reaction of CPX@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub> hybrids with different molar ratio (20:1, 13:1 and 10:1) under UV-Vis light irradiation

**Table S2** Comparison of the perovskite-based photocatalysts in the literature

Photocatalyst	Synthesis Method	Hydrogen generation conditions	H <sub>2</sub> evolution rate	Ref.
CsPbBr <sub>3</sub> @ZIF-8	Mechanical ball milling	Light source: 300 W Xe lamp; electrolyte: Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> aqueous solution	7.85 μmol · g <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup>	[1]
CsPbBr <sub>3</sub> : Zn <sup>2+</sup>	Melting and quenching	Light source: 300 W Xe lamp; electrolyte: Na <sub>2</sub> S/Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> aqueous solution	12.7 μmol · g <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup>	[2]
Pt@δ-CsPbI <sub>3</sub> @COF	Solvothermal method	Light source: 300 W Xe lamp with an AM 1.5 G filter; electrolyte: 10% TEOA aqueous solution	12.6 mmol · g <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup>	[3]
CsPbBr <sub>1.95</sub> I <sub>1.05</sub> @TiO <sub>2</sub>	Sol-gel synthesis with cation exchange	Light source: 300 W Xe lamp; electrolyte: glycerol aqueous solution	83.33 μmol · g <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup>	[4]
Cs <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub> @NH <sub>2</sub> -UiO-66	anti-solvent recrystallization method	Light source: 300 W Xe lamp with the optical filter (λ ≥ 400 nm); electrolyte: acetonitrile + H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> solution	32.21 μmol · g <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup>	[5]
Pt/Cs <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub> @NH <sub>2</sub> -UiO-66	anti-solvent recrystallization method	Light source: 300 W Xe lamp with the optical filter (λ ≥ 400 nm); electrolyte: acetonitrile/H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> solution	141.87 μmol · g <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup>	[5]
CPI@(Ce)UiO-66-NH <sub>2</sub> _13:1	ligand-assisted reprecipitation method	Light source: 1000 W Xe lamp;	40.63 μmol · g <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup>	This work

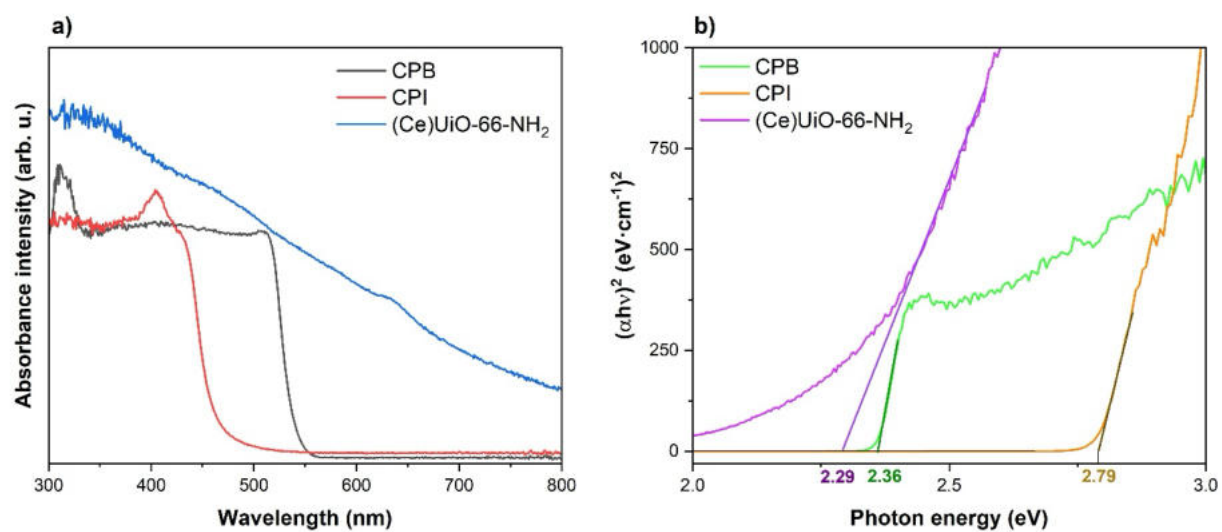
		electrolyte: acetonitrile/TEOA/H <sub>2</sub> O solution		
CPB@(Ce)UiO-66- NH <sub>2</sub> _13:1	ligand-assisted reprecipitation method	Light source: 1000 W Xe lamp; electrolyte: acetonitrile/TEOA/H <sub>2</sub> O solution	30.25 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	This work

- [1] S. Feng, S. Ning, L. Wang, J. Zhao, J. Ou, Z. Wu, S. Luo, Z. Lin, K. Yan, C. Wu, Y. Xu, Modifying CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) with a Zeolitic Imidazolate Framework through Mechanical Milling for Aqueous Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution, *ACS Appl Energy Mater* 5 (2022) 6248–6255. <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c00615>.
- [2] L. Ding, C. Shen, Y. Zhao, Y. Chen, L. Yuan, H. Yang, X. Liang, W. Xiang, L. Li, CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals glass facilitated with Zn ions for photocatalytic hydrogen production via H<sub>2</sub>O splitting, *Molecular Catalysis* 483 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110764>.
- [3] G. Yuan, S. Feng, Q. Yang, F. Yi, X. Li, Y. Yuan, C. Wang, H. Yan, Promoting charge separation in a composite of  $\delta$ -CsPbI<sub>3</sub> and covalent organic frameworks, *J Mater Chem C Mater* 11 (2023) 7570–7574. <https://doi.org/10.1039/D3TC00430A>.
- [4] M. Knezevic, V.D. Quach, I. Lampre, M. Erard, P. Pernot, D. Berardan, C. Colbeau-Justin, M.N. Ghazzal, Adjusting the band gap of CsPbBr<sub>3-y</sub>X<sub>y</sub> (X = Cl, I) for optimal interfacial charge transfer and enhanced photocatalytic hydrogen generation, *J Mater Chem A Mater* 11 (2023) 6226–6236. <https://doi.org/10.1039/d2ta09920a>.
- [5] Y.Y. Wang, X.Y. Ji, M. Yu, J. Tao, Confining lead-free perovskite quantum dots in metal-organic frameworks for visible light-driven proton reduction, *Mater Chem Front* 5 (2021) 7796–7807. <https://doi.org/10.1039/d1qm01006a>.

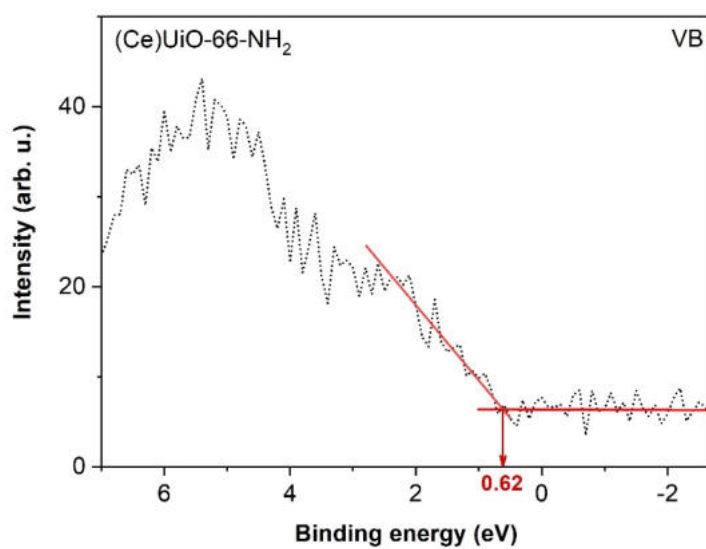


**Figure S12** High-resolution Ce 3d, O 1s, N 1s and C 1s XPS spectra recorded for the CPB@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>\_13:1 and CPI@(Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>\_13:1 nanomaterials after reaction





**Figure S14** a) UV-Vis/DRS spectra of pure perovskites CPB and CPI and (Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>; b) transformed Kubelka–Munk (from diffuse reflectance spectra) function vs photon energy determining the direct band gap width of pristine perovskites CPB and CPI and bare (Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>



**Figure S15** XPS valence band spectra of (Ce)UiO-66-NH<sub>2</sub>



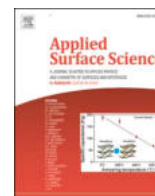
## Artykuł 2 (A2)

Hanna Zagórska, Mirosława Pawlyta, Tomasz Klimczuk, Paweł Mazierski,  
Adriana Zaleska-Medynska, Anna Gołąbiewska

**Shape engineering of Janus-like nanoparticles based on SrTiO<sub>3</sub> perovskite**

*Applied Surface Science* 689 (2025) 162475,

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.162475>



## Full Length Article

Shape engineering of Janus-like nanoparticles based on SrTiO<sub>3</sub> perovskite

Hanna Zagórska<sup>a</sup>, Mirosława Pawłyta<sup>b</sup>, Tomasz Klimczuk<sup>c</sup>, Paweł Mazierski<sup>a</sup>,  
Adriana Zaleska-Medynska<sup>a</sup>, Anna Gołębiewska<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Environmental Technology, Faculty of Chemistry, University of Gdansk, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdansk, Poland

<sup>b</sup> Materials Research Laboratory, Silesian University of Technology, ul. Konarskiego 18A, 44-100 Gliwice, Poland

<sup>c</sup> Department of Solid State Physics, Faculty of Applied Physics and Mathematics, Gdansk University of Technology, ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdansk, Poland

## ARTICLE INFO

## Keywords:

SrTiO<sub>3</sub>  
Janus nanoparticles  
Multi-headed structures  
Hydrogen generation  
Photocatalysis

## ABSTRACT

Strontium titanate (SrTiO<sub>3</sub>) perovskite is a promising photocatalyst for hydrogen evolution, a critical process for green energy production. The efficiency of photocatalytic H<sub>2</sub> generation can be significantly enhanced through surface modification with noble metals, where the particle size and distribution play a crucial role. In this study, SrTiO<sub>3</sub> particles of two distinct size ranges – small (30–75 nm, close to cubic) and large (250–650 nm, cubic) – were modified with silver (Ag) and gold (Au) using a straightforward chemical reduction method. By adjusting reaction parameters such as precursor quantity, temperature, and reaction time, diverse metal–semiconductor structures were synthesized, including Janus-like particles, multi-headed structures, and particles with fine metal coatings. The most active sample (consisting of small SrTiO<sub>3</sub> nanoparticles with shape close to cubic, covered with tiny silver particles) exhibited a photocatalytic activity nearly six times higher than that of unmodified SrTiO<sub>3</sub>. This work demonstrates that specific Ag modification of SrTiO<sub>3</sub> is an effective strategy to improve photocatalytic performance, providing valuable pathways for sustainable hydrogen production.

## 1. Introduction

In today's world, the rapid development of many industries and the increasing demand for energy result in increasing environmental pollution and energy crises [1,2]. The development of clean and renewable energy sources is crucial to solve these environmental challenges [3]. The production of hydrogen and its use instead of high-emission, harmful, non-renewable energy sources is part of the activities leading to a low-emission economy [4]. However, efficiently producing this valuable green fuel remains a challenge. One possible solution to this problem is the photocatalysis process, which is an ecological technology that uses solar energy [5]. Photocatalysis allows for the ecological production of hydrogen [6,7], reduction of carbon dioxide [8,9] and degradation of numerous organic pollutants [10,11]. An effective photocatalytic process requires a substance called a photocatalyst, which absorbs light and is involved in the chemical transformations of the reactants, and at the same time is not consumed during the process.

A photocatalyst can absorb ultraviolet (UV) and/or visible (Vis) light. As a result, electrons in the valence band gain enough energy to

move up to the conduction band, leaving behind positively charged holes in the valence band. The photoinduced formation of electron-hole pairs forms the foundation of photocatalytic reactions. The difference in energy between the valence and conduction bands is called the band gap, and it must align with the light's wavelength to be effectively absorbed. The photoinduced generation of charges, their migration to the semiconductor surface, interfacial electron transfer, and the subsequent oxidation or reduction reactions constitute the fundamental sequence of photocatalytic processes. During the photocatalytic reaction, the recombination process and interfacial electron transfer constantly compete with each other. A key parameter influencing this competition is charge mobility. The photocatalyst's activity increases as the lifetime of photogenerated holes and electrons becomes longer. During photocatalytic water splitting, these charge carriers serve as reducing and oxidizing agents, respectively, leading to the production of hydrogen (H<sub>2</sub>) and oxygen (O<sub>2</sub>). Water splitting into hydrogen and oxygen is an energetically demanding process, requiring a standard Gibbs free energy change ( $\Delta G^0$ ) of 237 kJ/mol or 1.23 eV. Consequently, for water splitting to occur, the photocatalyst must have a band gap (E<sub>g</sub>) greater than 1.23 eV (wavelength below 1000 nm). However, to take

\* Corresponding author.

E-mail address: [anna.golabiewska@ug.edu.pl](mailto:anna.golabiewska@ug.edu.pl) (A. Gołębiewska).

advantage of visible light, Eg should remain under 3.0 eV (wavelength above 400 nm). Moreover, enabling photoexcited electrons and holes to drive both the reduction and oxidation of water depends on aligning the energy levels of the photocatalyst's conduction and valence bands with the redox potentials of water. Specifically, the conduction band must be more negative than the  $H^+/H_2$  reduction potential (0 V vs. normal hydrogen electrode, NHE), while the valence band must be more positive than the  $O_2/H_2O$  oxidation potential (1.23 V) [12–14].

One of the extremely promising, low costed and nontoxic photocatalysts for  $H_2$  production is the oxide perovskite  $SrTiO_3$ , distinguished by its appropriate band structure, strong photocatalytic activity and exceptional structural stability [15,16]. Many scientific works focus on additionally increasing the photocatalytic activity of  $SrTiO_3$  by doping [17], surface modification [18] or connections with semiconductors [19]. For example, Peng et al. [20] obtained a composite consisting of  $SrTiO_3$  perovskite and semiconductor  $TiO_2$  nanotubes by hydrothermal synthesis, which created heterojunction improving catalytic photoactivity in the hydrogen generation reaction. The hydrogen evolution efficiency was 26 times higher than pure  $TiO_2$  nanotubes and 6.6 times higher than pure  $SrTiO_3$ . In turn, Han et al. [21] used metal ion doping to obtain the  $Mg:SrTiO_x$  composite. This nanomaterial was created by a simple two-step solid-state preparation method, which allowed for a well-controlled metal ion incorporation. The material thus obtained was used in the photocatalytic overall water splitting, and its efficiency in hydrogen evolution was 20 times higher compared to pure  $SrTiO_3$  perovskite. Interesting research on the modification of  $SrTiO_3$  was also performed by Banakhojasteh et al. [22]. In their study, they checked the combination of perovskite with the semiconductor  $CuO$ , but also obtained  $SrTiO_3$  with a modified surface by adding excess Sr and introducing meso- and macroporosity through matrix-assisted synthesis. It turned out that Sr excess (5 mol-% with respect to Ti) and the introduction of meso-/macropores by using carbon spheres and polyvinylpyrrolidone as templates allowed to obtain a three-fold increase in photocatalytic activity in the hydrogen generation reaction compared to unmodified  $SrTiO_3$ . Another interesting example is the work of Nishiyama et al. [23], where scientists obtained an aluminum-doped strontium titanate particulate photocatalyst and used it to produce hydrogen from water splitting under sunlight in a pilot plant (a 100 m<sup>2</sup> reactor). Although hydrogen production in this study was inefficient, the scientists proved that large-scale, safe water splitting and collection of the resulting gas is possible.

However, to the best of our knowledge, Janus-type structures based on this perovskite have not been obtained so far. Janus nanoparticles, thanks to their asymmetric structure, are very attractive from the point of view of photocatalysis – their unique morphology ensures a more favorable distribution of charges on the photocatalyst surface, thereby slowing down the recombination of electron-hole pairs [24,25]. However, engineering the shape of Janus particles remains a challenge.

In this regard, we present the results of research on a simple chemical synthesis that allows obtaining Janus-type structures, multi-headed and covered with nanodots, based on two types of  $SrTiO_3$  (of different sizes) and precious metals (silver and gold). Janus and Janus-like nanoparticles are usually obtained by methods such as masking, Pickering emulsion, self-assembly of components using copolymers, emulsion polymerization, microfluidic method, ion exchange or co-electrospray [26–29], and in this publication, we use a simple chemical reduction synthesis, consisting in the growth of metal nanoparticles (silver and/or gold) on the surface of the matrix, which is  $SrTiO_3$ . So far, there have been no systematic studies on the influence of individual factors (reaction temperature, type of matrix, the influence of two different metals, the amount of precursor and reaction time) on the morphology of Janus-like and multi-headed particles and, consequently, on the photocatalytic efficiency. In this publication, the influence of the type of matrix ( $SrTiO_3$  of two different sizes and shapes) on the way of metal nanoparticle deposition was also investigated, which had a significant impact on the shape of Janus-like and multi-headed nanoparticles. The obtained

structures were thoroughly examined using a number of physico-chemical characterization methods, which confirmed the obtainment of the mentioned structures. Moreover, the most attractive samples were used in a model photocatalytic hydrogen generation reaction to confirm their increased activity compared to pure perovskites. Finally, a possible reaction mechanism was proposed for the most active sample.

## 2. Experimental

### 2.1. Reagents

Titanium(IV) oxide (P25, Acros Organics), strontium chloride hexahydrate (Thermo Scientific), sodium hydroxide (Stanlab), titanium (IV) chloride (Sigma-Aldrich), lithium hydroxide monohydrate (Chempur), silver nitrate (POCH), potassium gold(III) chloride (Aldrich), Ultra-Pure Tris Base (TB) (VWR Chemicals), triethanolamine (TEOA) (Chempur), methanol (Stanlab), ethanol (Sigma Aldrich), deionized water. All chemicals were used without further purification.

### 2.2. Synthesis of janus-like NPs based on $SrTiO_3$

#### a) Small $SrTiO_3$ NPs, close to cubic

Small  $SrTiO_3$  NPs, close to cubic, were obtained using hydrothermal method adopted from Zheng et al. [30]. For this purpose, 0.5 g of titanium(IV) oxide and 1.65 g of strontium chloride hexahydrate were mixed with 50 ml of deionized water. The mixture was purged with nitrogen for 5 min (by inserting the needle directly into the solution). Then 2 g of sodium hydroxide were added and mixing was continued. The prepared solution was placed in an autoclave for 6 h at 180 °C. After cooling naturally to room temperature, the product was centrifuged (6000 rpm, 5 min) and washed three times with a mixture of water and ethanol. The obtained powder was dried at 60 °C in air.

#### b) Big cubic $SrTiO_3$ NPs

Big cubic  $SrTiO_3$  NPs, were obtained using hydrothermal method adopted from Dong et al. [31]. For this purpose, in an ice bath on a magnetic stirrer, 25 ml of deionized water and 2 g of methanol were placed in a beaker (100 ml). After cooling the solution, 0.265 ml of titanium(IV) chloride was slowly added. After 5 min of stirring, 30 ml of 3 M lithium hydroxide monohydrate solution and 10 ml of 0.24 M strontium chloride hexahydrate solution were added. After 30 min of stirring, the suspension was transferred to an autoclave for 48 h at 180 °C. After cooling naturally to room temperature, the product was centrifuged (6000 rpm, 5 min) and washed three times with a mixture of water and ethanol. The obtained powder was dried at 60 °C in air.

#### c) $SrTiO_3$ -Ag, $SrTiO_3$ -Au and $SrTiO_3$ -Au/Ag janus-like NPs

The Janus like nanoparticles (JNPs) based on  $SrTiO_3$  and Ag or Au were produced by adding silver nitrate or potassium gold(III) chloride into the  $SrTiO_3$  colloidal solution. First, an aqueous suspension of  $SrTiO_3$  was prepared by mixing 33.33 mg of  $SrTiO_3$  with 5 ml of water. Then, 110 ml of deionized water, 5 ml of  $SrTiO_3$  suspension and 10 ml of TB (0.1 M) were placed in a 250 ml round-bottom flask in the heating mantle. The mixture was stirred for 30 min at the selected temperature from 30 to 40 °C (according to the Table 1). Next, the appropriate amount of  $AgNO_3$  (25 mM) or  $KAuCl_4$  (20 mM) was added (according to the Table 1). The resulting mixture was stirred for 2–3 h (according to the Table 1). After the reaction was completed, the sample was centrifuged (6000 rpm, 5 min) and washed three times with a mixture of ethanol and water. It was dried overnight at 60 °C in air. The names of the samples in the STO-M–X–Y–Z system were created by combining the abbreviation of the  $SrTiO_3$  used (where STO1 means small  $SrTiO_3$  NPs, close to cubic; and STO2 means big cubic  $SrTiO_3$  NPs), the metal M used (Ag, Au or Ag/Au mixtures) and three digits in the X–Y–Z system, where X -  $AgNO_3/KAuCl_4$  amount (ml), Y – duration of reaction (h), Z – temperature of reaction (°C). All names of obtained samples and details of synthesis are shown in Table 1.

**Table 1**  
Samples label and details of II step of synthesis (Janus NPs synthesis).

Sample label	Details of II step of synthesis (Janus NPs synthesis)			
	Metal precursors used to form noble metal nanoparticles at the SrTiO <sub>3</sub> surface AgNO <sub>3</sub> (25 mM) amount [mL]	KAuCl <sub>4</sub> (20 mM) amount [mL]	Duration [h]	Temperature [°C]
STO1 (small SrTiO <sub>3</sub> NPs, close to cubic)	–	–	–	–
STO2 (big SrTiO <sub>3</sub> NPs, cubic)	–	–	–	–
STO1-Ag-4-2-35	4	–	2	35
STO1-Ag-5-2-35	5	–	2	35
STO1-Ag-7-2-35	7	–	2	35
STO1-Ag-5-3-35	5	–	3	35
STO1-Ag-5-3-40	5	–	3	40
STO1-Au-4-3-30	–	4	3	30
STO1-Au-6-3-30	–	6	3	30
STO2-Ag-5-3-35	5	–	3	35
STO2-Ag/Au	4	1	3	30
STO2-Au-6-3-30	–	6	3	30
STO2-Au-8-3-30	–	8	3	30
STO2-Au-10-3-30	–	10	3	30

### 2.3. Characterization methods

The crystalline structure of the samples was determined through the utilization of an X-ray diffractometer (XRD, Rigaku MiniFlex 600). The morphology, size and shape of the samples were measured using scanning electron microscopy (SEM) (a JEOL JSM-7610F microscope operating at 15 kV) working on high vacuum mode and the FEI S/TEM Titan 80-300 transmission electron microscope with an energy-dispersive X-ray spectrometer (EDAX). The UV-Vis spectra were measured in the scan range 200–800 nm using a UV-Vis spectrophotometer (Evolution 220, Thermo Scientific). Steady-state PL and TRPL studies were performed using an Edinburgh Instruments FS5 Integrated Fluorescence. The measurements were conducted using excitation wavelengths of 354 nm and 375 nm, respectively. Emission spectra and decay curves were recorded and subsequently analyzed with the Fluoracle software. The lifetimes were calculated by fitting the decay profiles to a multi-exponential model. Spectrometer Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) was employed to gather spectral information about the samples, utilizing the Nicolet iS10 FTIR spectrometer.

### 2.4. Photocatalytic H<sub>2</sub> evolution

In a standard experimental configuration, 25 mg of the photocatalyst sample was dispersed in a solution comprising 20 mL of 10 % triethanolamine in deionized water. TEOA was used as a sacrificial agent because it is highly effective in scavenging photogenerated holes on the surface of SrTiO<sub>3</sub>, avoid the oxidation of water, which could otherwise trigger a secondary reaction with the hydrogen produced and does not form strong complexes with SrTiO<sub>3</sub> that would inhibit the photocatalyst's activity [32,33].

The resulting mixture underwent stirring at 500 rpm within a quartz-closed reactor, maintaining a consistent temperature of 10 °C. To achieve adsorption-desorption equilibrium, the suspension was purged with nitrogen for 30 min before the initiation of irradiation. Following the acquisition of a reference sample, the suspension underwent UV-Vis light exposure utilizing a 1000 W Xenon lamp (Oriol 66021). The irradiation intensity was measured with an optical power meter (HAMAMATSU, C9536-01) and was 100 mW·cm<sup>-2</sup>. At hourly intervals, a 200 µl gas sample was extracted from the reactor's headspace. Subsequently, this gas sample underwent analysis using a gas chromatography system (Thermo Scientific TRACE 1300-GC) equipped with a HayeSep Q (100/120) column and a thermal conductivity detector (TCD) with N<sub>2</sub> as the carrier gas to quantify the produced amount of hydrogen. Multiple sample replicates were examined for consistency.

### 2.5. Action spectra measurement

Hydrogen evolution for the quantum efficiency experiments was initiated in a quartz glass tube sealed with a silicone rubber septum. The tube was filled with photocatalytic H<sub>2</sub> evolution mixture containing 6.25 mg of photocatalyst powder and 5 ml of sacrificial agent solution as in the photocatalytic tests. Irradiated area of the reactor was calculated as 6.66 cm<sup>2</sup>, assuming that the irradiated part has the shape of a rectangle with side lengths of 3.7 cm x 1.8 cm. The irradiance (mW/cm<sup>2</sup>) at various wavelengths (320 nm, 330 nm, 340 nm, 350 nm, 360 nm, 380 nm, 400 nm, 420 nm, 530 nm, and 550 nm) produced by the light source (a 1000 W Xe lamp LSH602 and monochromator MSW306, LOT-Quantum Design) at the tube's position was measured using a compact power and energy console (PM100D, Thorlabs) connected to a photodiode power sensor (S130VC, Thorlabs). The quantum efficiency was calculated using the equation (Eq. (1)) provided by Kalisman et al. [34].

$$AQE(\%) = \frac{2 \times \text{Number of the hydrogen molecules}}{\text{Number of the incident photons}} \quad (1)$$

## 3. Results and discussion

### 3.1. XRD analysis

X-ray diffraction analysis showed that in the SrTiO<sub>3</sub> samples (STO1 and STO2) the SrTiO<sub>3</sub> phase clearly dominates, but there is also a small amount of unreacted TiO<sub>2</sub> (this is indicated by the peak at 25.22° for anatase [35]).

In samples containing gold or silver apart from SrTiO<sub>3</sub>, appropriate peaks characteristic of these noble metals appeared, differing in intensity. Due to the largest amount of silver precursor added to the synthesis, the STO1-7-2-35 sample has the most intense peaks indicating the presence of silver (at 38.18° and 44.36°, corresponding to JCPDS: 4-0783). In the case of the STO1-Ag-5-2-35 sample, we do not observe any peaks for silver, which indicates that the reaction time (2 h) was too short for silver particles to settle on SrTiO<sub>3</sub>. In turn, the STO1-Ag-5-3-35 sample, which reaction time was 3 h, has slightly visible silver peaks. An analogous sample, but based on cubic SrTiO<sub>3</sub> (STO2-Ag-5-3-35), showed slightly more visible peaks than silver, which suggests that the large surface of cubic perovskite, covered with tiny TiO<sub>2</sub> particles, favors the formation of silver nanoparticles on the surface. The synthesis of the STO1-Ag-5-3-40 sample, by increasing the reaction temperature from 35 °C to 40 °C, allowed obtaining more visible silver peaks, but moreover, the peak at 64.60° (corresponding to JCPDS: 76-1393) suggests the presence of Ag<sub>2</sub>O [36], which could have been formed due to oxidation of too big amount of silver. The same Ag<sub>2</sub>O peak appeared

with the STO1-7-2-35 sample, where the largest amount of silver precursor was added to the synthesis. In the case of syntheses containing a gold precursor and small SrTiO<sub>3</sub> particles (STO1), the characteristic gold peaks (at 38.16° and 44.32°, corresponding to JCPDS: 4-0784) are more visible when a larger amount of gold precursor is added to the synthesis (STO1-Au-6-3-30). The same is the case with a similar situation regarding samples with cubic SrTiO<sub>3</sub> (STO2) – the most intense gold peaks have the STO2-Au-10-3-30 sample. One sample was also obtained based on STO2 and two precursors – AgNO<sub>3</sub> and KAuCl<sub>4</sub>. In this case, barely visible, overlapping peaks from gold and silver appeared, as well as additional peaks suggesting the presence of Ag<sub>2</sub>O (at 27.84° and 54.98°, corresponding to JCPDS: 76-1393).

Additionally, FTIR analysis of selected samples was performed, as shown in Fig. S1. This analysis confirmed the occurrence of vibrations originating from Sr-Ti-O (623 cm<sup>-1</sup> for STO1 and 596 cm<sup>-1</sup> for STO2), Ti-O (1466 cm<sup>-1</sup>), Ti-O-Ti (596–726 cm<sup>-1</sup>), O-H (3440 cm<sup>-1</sup>) and H-O-H (1625 cm<sup>-1</sup>), thus indicating the presence of SrTiO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> in the samples [37–39], which agrees with the XRD results.

### 3.2. Morphology

The analyzes performed using scanning and transmission electron microscopy allowed for the determination of the morphology and composition of the obtained samples. Analysis of SrTiO<sub>3</sub> perovskites using SEM (Fig. 2) confirmed the occurrence of characteristic morphology a) resembling cubes with rounded edges with a size of approx. 30–75 nm, and b) cubes with a size of approx. 250–650 nm surrounded by tiny TiO<sub>2</sub> particles (with sizes of approx. 25–65 nm), what was confirmed by XRD analysis (Fig. 1b).

Figs. 3, 4 and 5 show the analytical path leading to obtaining individual structures. The initial synthesis of STO1-based SrTiO<sub>3</sub>-Ag nanoparticles was performed in a two-hour reaction, 35 °C and using 2 ml of silver precursor (AgNO<sub>3</sub>), which resulted in the absence of silver nanoparticles in the structure (Fig. 3a). After changing the amount of silver precursor from 4 to 5 ml, the first small silver nanoparticles were noticed (Fig. 3b). Another increase in the amount of AgNO<sub>3</sub> (up to 7 ml) resulted in too much growth of silver nanoparticles (Fig. 3c), so we remained at 5 ml of the precursor added to the synthesis. When the reaction time was extended from 2 to 3 h, larger silver nanoparticles began to appear in the structure (Fig. 3d), while increasing the temperature from 35 to 40 °C resulted in the overgrowth of Ag nanoparticles.

An attempt was also made to obtain SrTiO<sub>3</sub>-Au structures based on STO1, as shown in Fig. 4. The addition of a gold precursor in the amount of 4 ml and 6 ml resulted in the formation of single, large gold nanoparticles with a size similar to the SrTiO<sub>3</sub> perovskite.

The most promising synthesis conditions for STO1-Ag-5-3-35 were used in the analogous synthesis with STO2. Unfortunately, instead of individual silver nanoparticles, huge agglomerates were obtained (Fig. 5a). A synthesis containing both a silver precursor (4 ml) and a gold precursor (1 ml) was also performed, but again agglomerates of metal nanoparticles were obtained, this time slightly smaller (Fig. 5b). The most satisfactory in terms of the obtained Janus-like structures were the syntheses containing cubic SrTiO<sub>3</sub> (STO2) and a gold precursor in amounts of 6, 8 and 10 ml – round gold nanoparticles deposited on STO2 without forming agglomerates (Fig. 5c-e).

Selected samples with the most interesting morphologies were subjected to detailed TEM analysis with mapping and EDS (Figs. 6-7 and Figures S2-S7).

For the STO1-Ag-5-3-35 sample (Fig. 6a), we observe that silver nanoparticles (with sizes of approx. 12–30 nm), are formed on the perovskite surface, but the proposed synthesis conditions did not allow obtaining uniform Janus-type structures, and mainly multi-headed structures prevail, containing many silver-heads, as seen in Fig. S2. Nevertheless, individual Janus particles are also present (Fig. 6b).

The structure of the STO1-Ag-5-3-40 sample (Fig. 6c-e) is composed of close to cubic SrTiO<sub>3</sub> and silver nanodots (with sizes of approx. 1.5–3.5 nm), present on the entire surface of the perovskite, so it can be concluded that increasing the reaction temperature by 5 °C resulted in the formation of much smaller particles silver, although large ones also occur (Figure S3).

As a result of the synthesis using cubic SrTiO<sub>3</sub> (STO2) with 5 ml of AgNO<sub>3</sub> at 35 °C for 3 h, interesting structures were obtained in which small silver nanoparticles (with sizes of approx. 14–47 nm), were entirely formed on the surface of TiO<sub>2</sub> surrounding the perovskite (Fig. 6f-g and S4). This suggests that under the mentioned experimental conditions, the TiO<sub>2</sub> surface promotes silver formation better than the surface of large SrTiO<sub>3</sub> particles.

The situation is much different when the silver precursor is replaced with a gold precursor. In the case of the STO1-Au-4-3-30 sample (Fig. 7a-b), the addition of 4 ml of KAuCl<sub>4</sub> caused the formation of large gold nanoparticles (with sizes of approx. 10–53 nm, with the majority of the larger ones), on the perovskite surface, resulting in the formation of single Janus-type nanoparticles. However, many perovskite particles failed to deposit gold (Figure S5), which may be due to the perovskite particles agglomerating too much, so that the gold precursor cannot reduce evenly on each particle.

When a gold precursor is added to a synthesis based on cubic SrTiO<sub>3</sub> (STO2), both Janus-type nanoparticles (containing one large head of gold, with size of approx. 95–123 nm) and multi-headed structures are formed (with heads sizes of approx. 23–123 nm) (Figs. 7c-d and S6). The vast majority of gold particles that form are formed on the perovskite

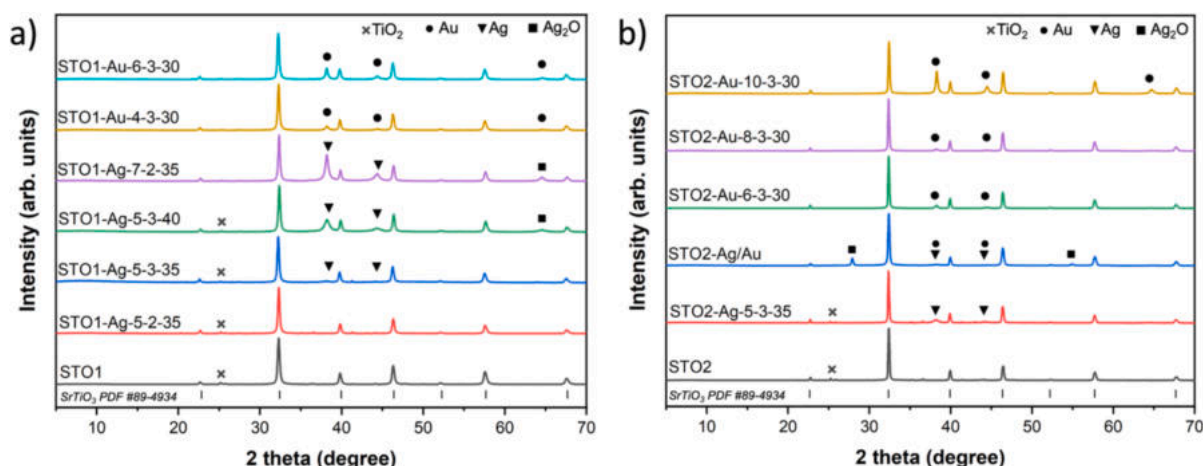
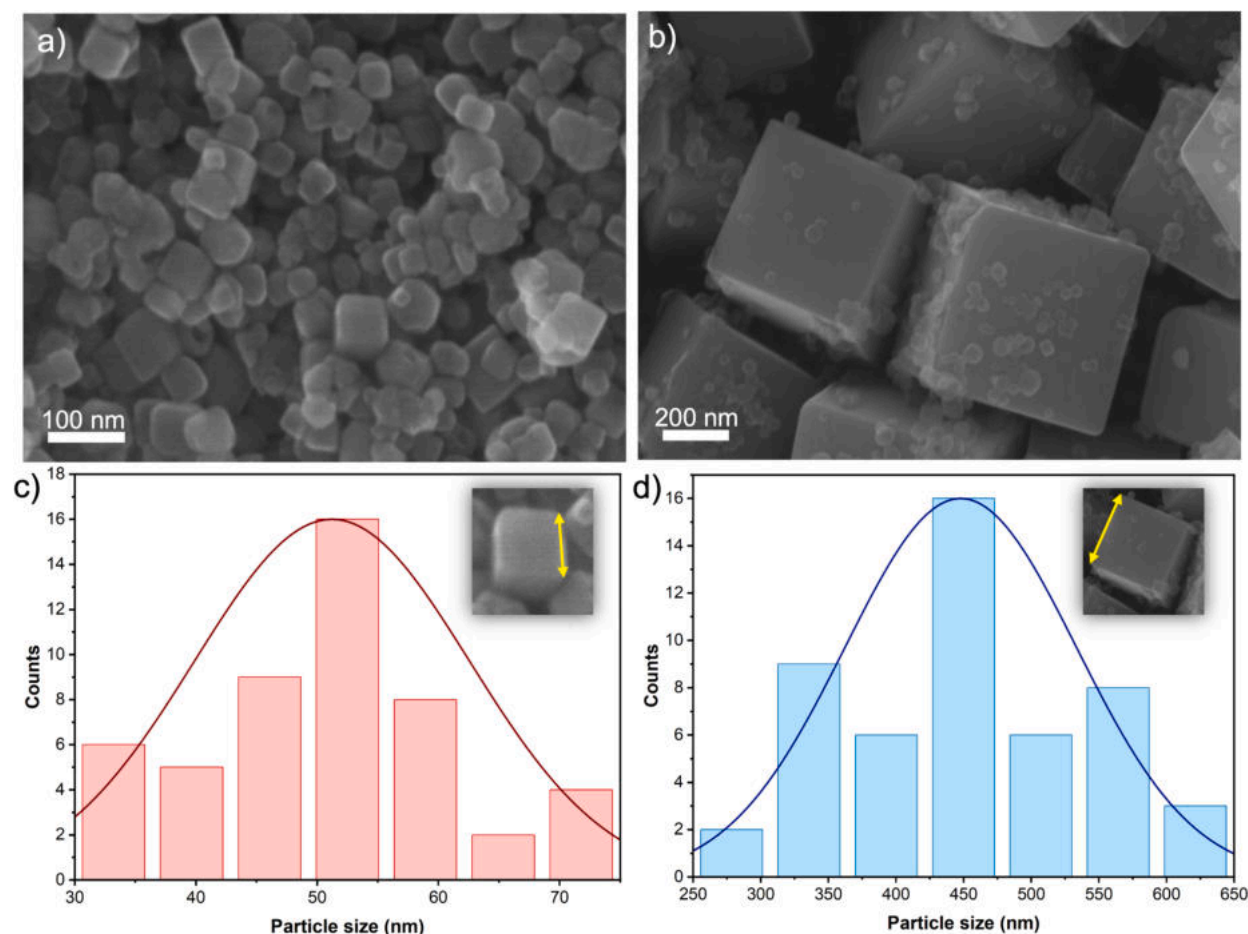


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for SrTiO<sub>3</sub> and nanostructures based on SrTiO<sub>3</sub> and Ag or Au.



**Fig. 2.** SEM images of a) small SrTiO<sub>3</sub> NPs, close to cubic (STO1), b) big SrTiO<sub>3</sub> NPs, cubic (STO2) and particle size distribution of c) STO1 and d) STO2 samples (determined from 50 measured particles). The image inside shows how the particle size was measured.

surface, but there are also single ones on TiO<sub>2</sub>. The resulting gold particles are relatively large – their diameter can be up to 100 nm. Comparing with SEM photos (Fig. 5c-e), increasing the amount of gold precursor does not significantly affect the size of the formed gold nanoparticles, but rather their quantity.

Very interesting results were obtained as a result of the synthesis using STO2, 4 ml of AgNO<sub>3</sub> and 1 ml of KAuCl<sub>4</sub>. Silver nanostructures with a size similar to TiO<sub>2</sub> (approx. 30–67 nm) were formed on the surface of TiO<sub>2</sub>, and on Ag nanoparticles very fine gold nanoparticles can be observed (with sizes of approx. 5–11 nm) (Fig. 7e-g). Elemental mapping analysis confirms the occurrence of both silver and gold in the same area (Fig. S7a). Moreover, very small gold nanoparticles were also deposited on the perovskite surface (Fig. S7b).

### 3.3. Optical properties

For selected samples, the absorption of UV–Vis radiation was examined in the Kubelka-Munk function, as shown in Fig. 8a-b. Pure perovskites show one characteristic band with a maximum at 305 nm (for STO1) and at 326 nm (for STO2), which corresponds to absorption of ultraviolet radiation and is characteristic for SrTiO<sub>3</sub> perovskite [40]. The combination of SrTiO<sub>3</sub> with Ag nanoparticles (NPs) results in the formation of a broad absorption band, spanning from about 400 nm to 760 nm. This enhanced light absorption in the visible range is due to the varying sizes of anisotropic silver nanoparticles (AgNPs) and is connected to the localized surface plasmon resonance (LSPR) effect [41]. The LSPR properties of nanoparticles can be modified based on their size, shape, composition, and crystallinity [42]. Noble metals such as

silver and gold display a strong LSPR, resulting from the collective oscillation of valence electrons in their half-filled 5d1 and 6s1 subshells [43]. The excitation of valence electrons in AgNPs under an external field leads to stronger plasmonic behavior compared to gold nanoparticles (AuNPs). This enhances their photocatalytic properties, optical polarization, and electrical conductivity [44].

However, despite these advantages of AgNPs, AuNPs still play a significant role in plasmonic applications due to their unique optical properties.

In the case of the synthesized structures (STO1-Au-4-3-30, STO1-Au-6-3-30), gold nanoparticles exhibited a distinct absorption band with a maximum at around 550 nm, characteristic of gold [45]. In the STO2 decoration with Au of series, a relationship was observed between the quantity of gold and the peak absorption band. The maximum LSPR was observed at 526 nm, 532 nm, and 542 nm for STO2-Au-6-3-30, STO2-Au-8-3-30, and STO2-Au-10-3-30, respectively. In the case of the STO2-Ag/Au sample, two absorption bands were observed, characteristic of silver and gold nanoparticles. The absorption maximum for silver was around 400 nm (overlapping with the band from SrTiO<sub>3</sub>, making the exact value difficult to determine), while for gold, the LSPR was red-shifted to 600 nm, with a maximum at 565 nm [46]. The single LSPR peaks for both Au and Ag nanoparticles suggest that the synthesized nanoparticles have a nearly spherical morphology.

For STO1 and STO1-Ag-5-3-35 samples, the photoluminescence (PL) and Time-Resolved Photoluminescence (TRPL) measurements were conducted, as shown in Fig. 8c-d. The PL spectrum corresponding to STO1-Ag-5-3-35 exhibits a significantly enhanced emission intensity relative to the STO1 PL spectrum. Both spectra show a broad emission

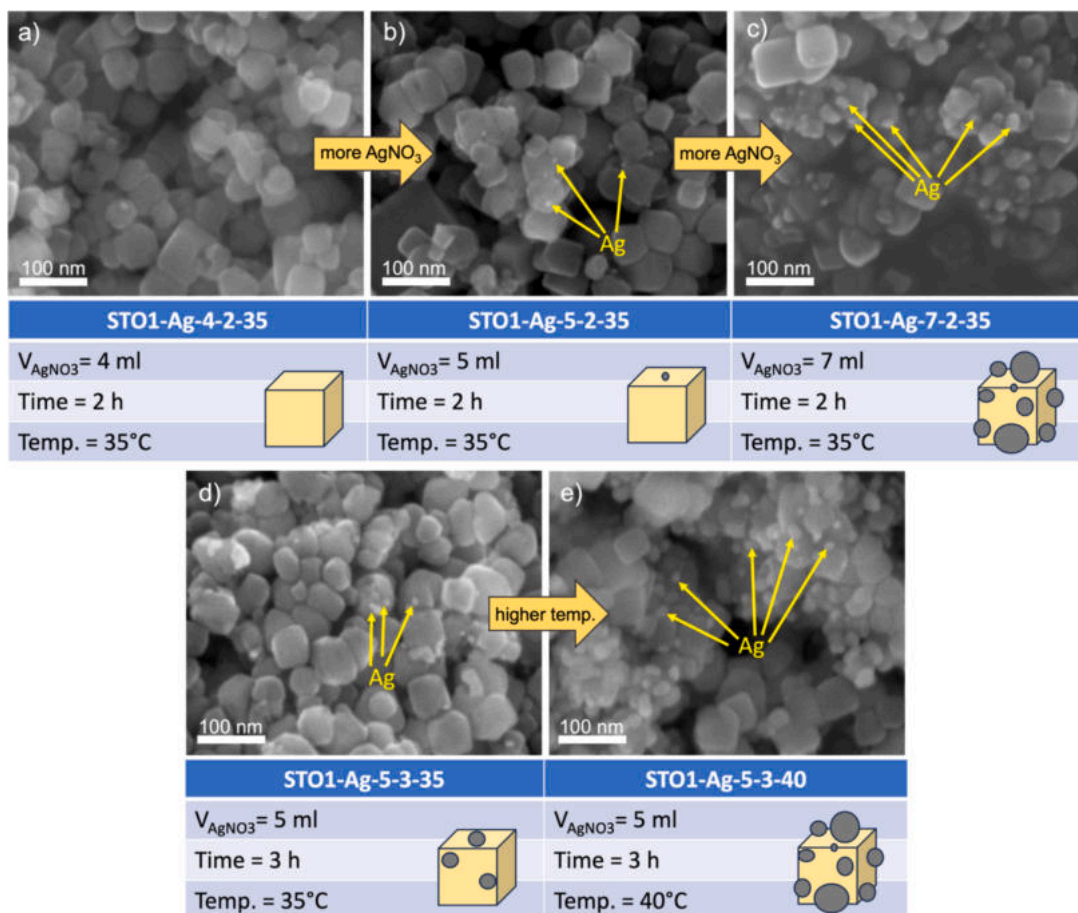


Fig. 3. SEM images of a) STO1-Ag-4-2-35, b) STO1-Ag-5-2-35, c) STO1-Ag-7-2-35, d) STO1-Ag-5-3-35 and e) STO1-Ag-5-3-40.

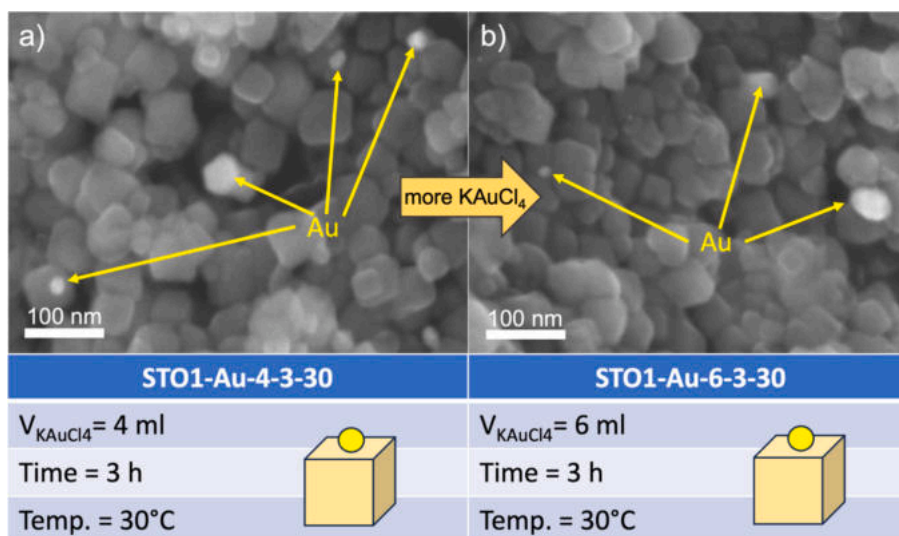


Fig. 4. SEM images of a) STO1-Au-4-3-30 and b) STO1-Au-6-3-30.

peak centered in the visible region, indicative of defect-related emission, which is common in oxide materials, such as SrTiO<sub>3</sub>[47]. No substantial shift in the peak position in STO1-Ag-5-3-35 sample suggests that the intrinsic defect states responsible for the emission remain unchanged despite Ag modification. The enhancement observed for STO1-Ag-5-3-35 could be attributed to energy transfer mechanisms between the plasmonic field of Ag and the defect states of the STO1 material.

The TRPL decay curves (Fig. 8d) highlight the lifetime dynamics of photogenerated carriers in the two samples, excited at 375 nm and monitored at 450 nm emission. Lifetimes of 0.4 and 0.88 ns were obtained for the stretching exponential decays of STO1 and STO1-Ag-5-3-35 samples, respectively. The silver-modified SrTiO<sub>3</sub> sample (STO1-Ag-5-3-35) exhibits approximately twice the carrier lifetime ( $\tau = 0.88 \text{ ns}$ ) compared to the unmodified sample (STO1,  $\tau = 0.4 \text{ ns}$ ). This indicates a

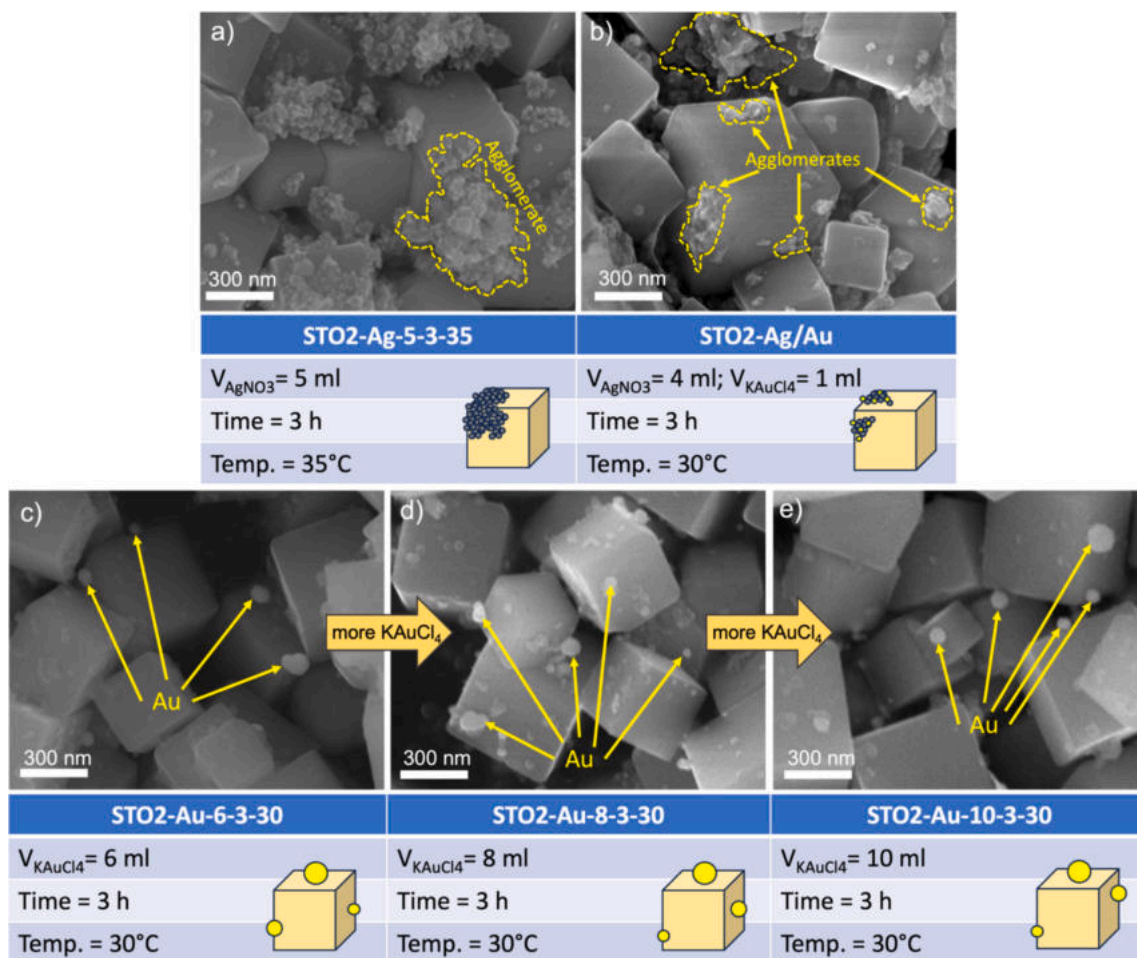


Fig. 5. SEM images of a) STO2-Ag-5-3-35, b) STO2-Ag/Au, c) STO2-Au-6-3-30, d) STO2-Au-8-3-30 and e) STO2-Au-10-3-30.

smaller number of non-radiative recombination centers in the modified material. In other words, these centers are more effectively suppressed in STO1-Ag-5-3-35 than in STO1, leading to slower non-radiative recombination and an extended availability of electrons and holes for photocatalytic reactions. As a result, STO1-Ag-5-3-35 demonstrates higher hydrogen generation efficiency.

#### 4. Photocatalytic performance

The reaction of photocatalytic hydrogen generation under the influence of UV-Vis radiation was carried out using selected samples as reaction photocatalysts. The amounts of hydrogen produced are shown in Fig. 9 and Table S1. In the case of the series based on small perovskite particles (STO1), it turned out that samples containing silver significantly increase the photocatalytic activity of SrTiO<sub>3</sub>. The STO1-Ag-5-3-35 sample is almost 6 times more active, and the STO1-Ag-5-3-40 sample is more than three times as active as pure perovskite (Fig. 9a). Samples containing gold turned out to be less active than SrTiO<sub>3</sub> they reduced its activity by approximately six times.

In the case of the series based on large cubic perovskite particles (STO2), it turned out that the sample containing silver (STO2-Ag-5-3-35) almost quadrupled the activity of SrTiO<sub>3</sub> (Fig. 9b). The combination of Ag and Au in the STO2-Ag/Au sample increased the activity by 1.5 times. Among the samples containing STO2 and gold, it is worth noting that when 6 and 10 ml of gold precursor is added, a gentle increase in perovskite activity is observed, but in the case of 8 ml of Au precursor, the photoactivity of sample decreased.

The approx. 5-fold higher catalytic activity of STO1 over STO2 may

be due to the much smaller size of the former. Reducing the size of the crystals decreases the chance of charge recombination by shortening the paths that charge carriers move. Additionally, the smaller size of crystals enhances the surface area available, leading to more active surface sites for the photocatalytic water splitting redox reactions [48].

To investigate the mechanism behind photocatalytic H<sub>2</sub> evolution, we performed action spectra (AS) analysis using the most active sample, STO1-Ag-5-3-35. The apparent quantum efficiency (AQE) was calculated based on the irradiated light at various wavelengths (320 nm, 330 nm, 340 nm, 350 nm, 360 nm, 380 nm, 400 nm, 420 nm, 530 nm, and 550 nm), with the results presented in Fig. 9c. The highest AQE, 12.67 %, was observed at 320 nm. For wavelengths of 330 nm, 340 nm, 350 nm, and 360 nm, the AQE values were 10.26 %, 9.85 %, 6.31 %, and 3.76 %, respectively. Notably, the AQE dropped to 0 % at wavelengths beyond 380 nm. As shown in Fig. 9c, the AQE results follow a similar trend as the absorption spectra. This suggests that higher photoabsorption efficiency is associated with lower electron-hole utilization efficiency, potentially shifting the AQE towards shorter wavelengths.

#### 5. Photocatalytic mechanism

To gain deeper insights into the differing photoactivity of STO1 and STO2, and to conduct a more detailed analysis of the mechanism underlying the most active sample, the band parameters of STO1 and STO2 were experimentally determined. These parameters include the band gap widths, as well as the potentials of the conduction and valence bands (CB and VB, respectively). The band gap widths ( $E_g$ ) were ascertained by

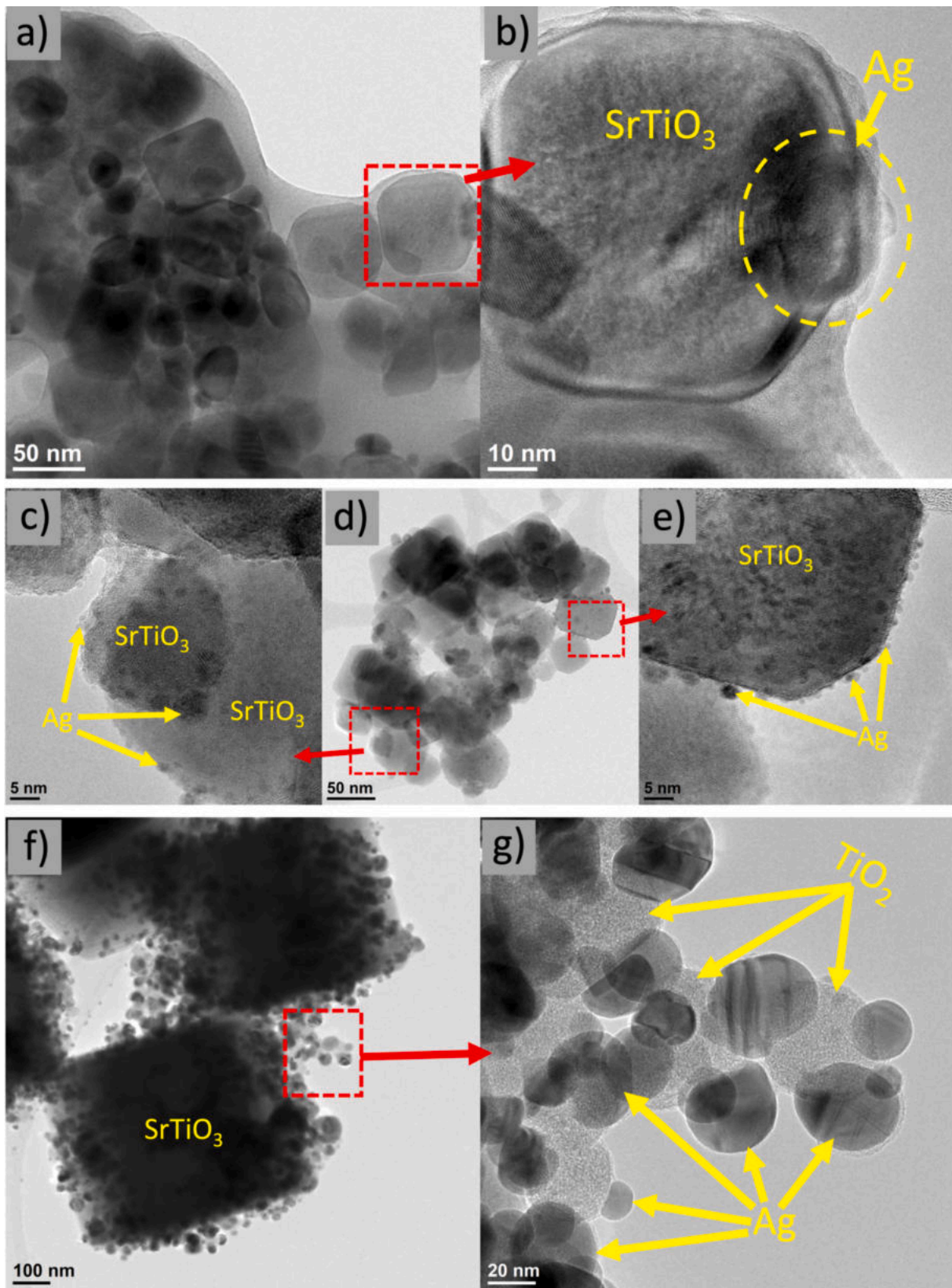
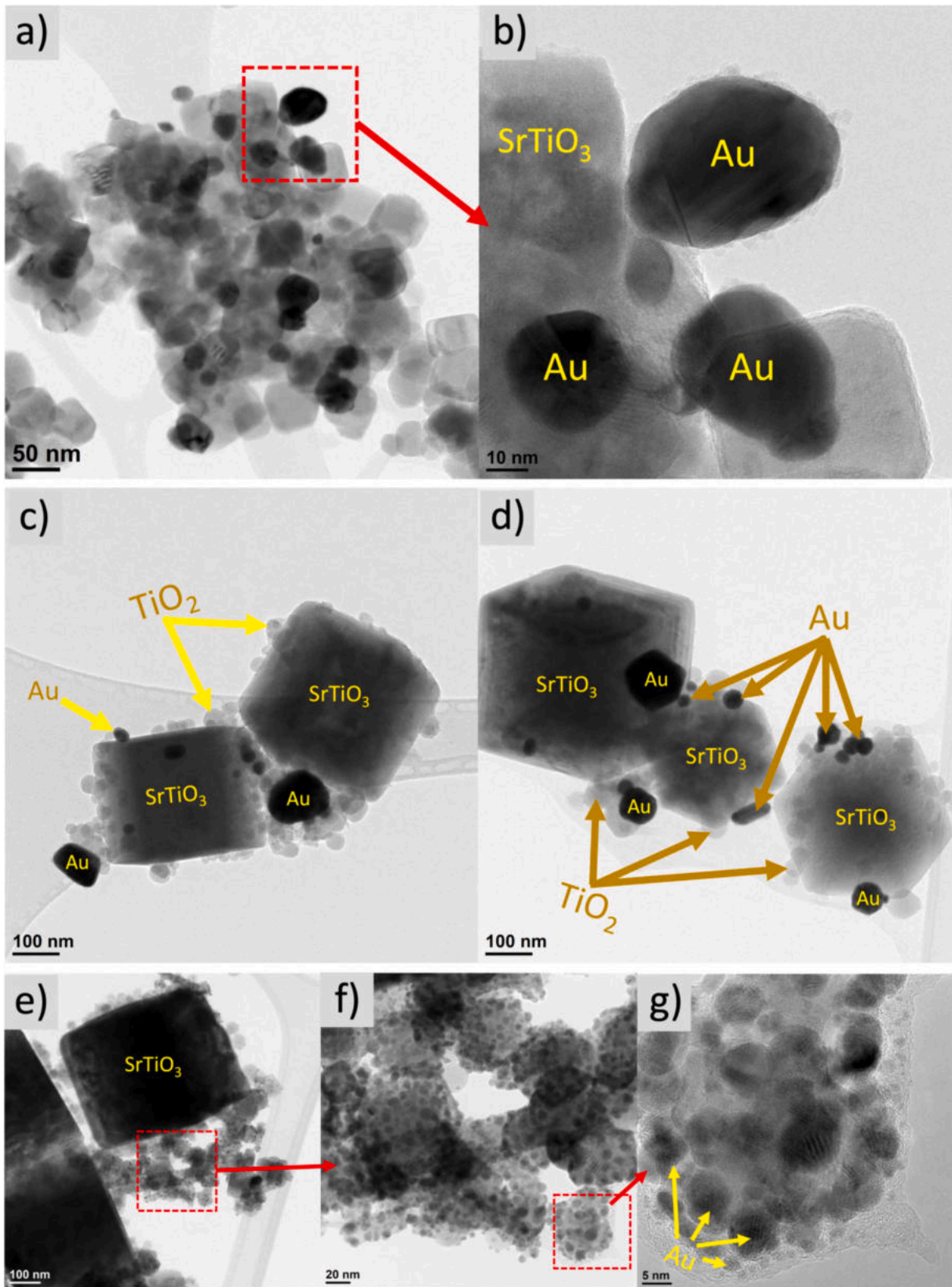
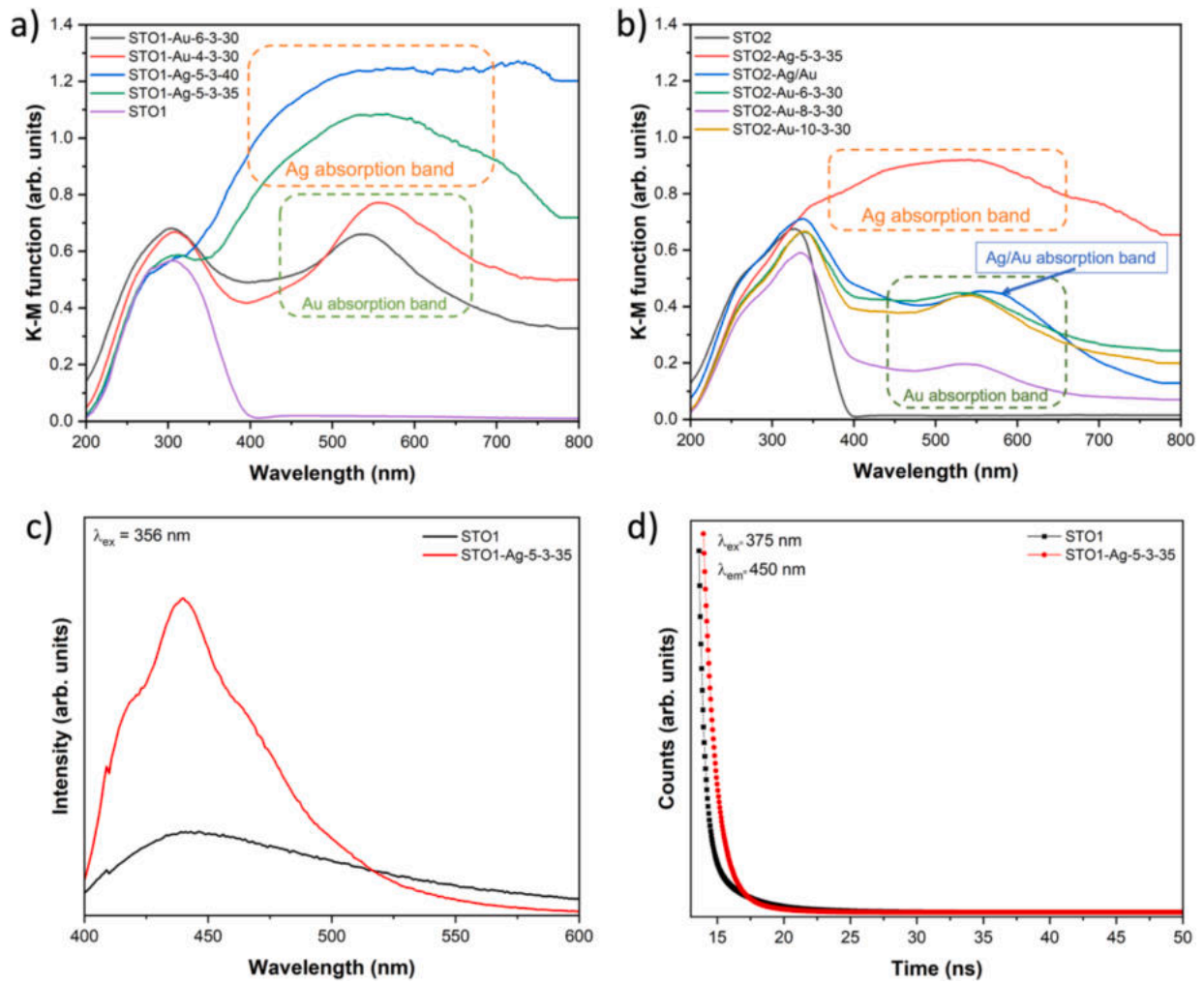


Fig. 6. TEM images of a) STO1-Ag-5-3-35 sample with b) highlighted small Ag nanoparticle in the obtained structure; d) STO1-Ag-5-3-40 sample with c) and e) highlighted small Ag nanoparticles in the obtained structures; f) STO2-Ag-5-3-35 sample with g) highlighted Ag nanoparticles in the obtained structures.



**Fig. 7.** TEM images of a) STO1-Au-4-3-30 sample with b) highlighted Au nanoparticles in the obtained structures; c-d) STO2-Au-10-3-30 sample with highlighted Au nanoparticles in the obtained structures; e-f) STO2-Ag/Au sample with g) highlighted small Au nanoparticles on the Ag nanoparticle.



**Fig. 8.** Optical characterizations: a-b) UV-Vis absorption spectra of SrTiO<sub>3</sub> and nanostructures based on SrTiO<sub>3</sub> and Ag or Au with marked areas of absorption bands related to the presence of Ag and Au, c) PL spectra of the STO1 and STO1-Ag-5-3-35 samples, d) TRPL-decay spectra of the STO1 and STO1-Ag-5-3-35 samples.

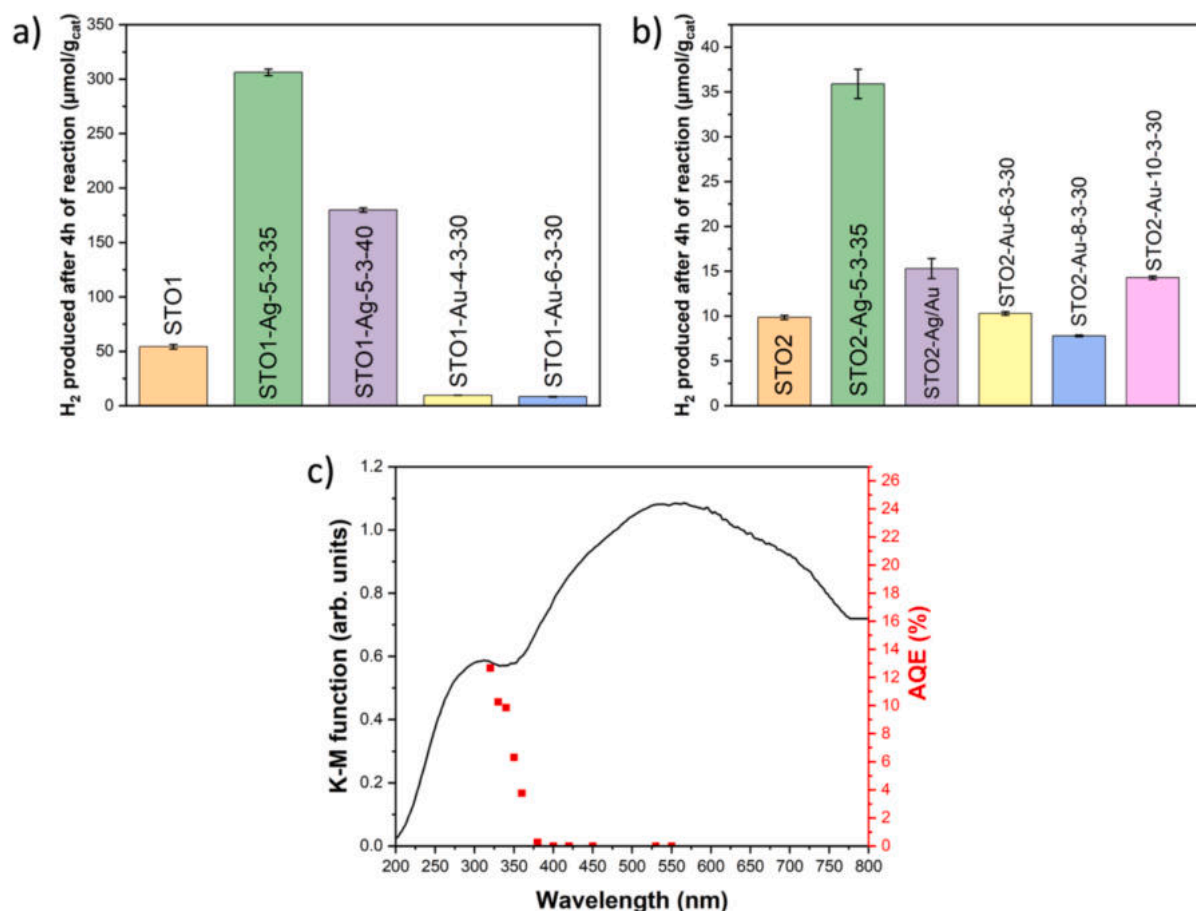


Fig. 9. Photocatalytic hydrogen generation after 4 h of reaction for chosen samples: (a) over small SrTiO<sub>3</sub>-based photocatalysts; (b) over big cubic SrTiO<sub>3</sub>-based photocatalysts (photocatalytic reaction conditions: 20 ml of 10 % TEOA aqueous solution, 25 mg of photocatalyst, UV-Vis irradiation) and c) action spectra measurement for the STO1-Ag-5-3-35 sample.

**Table 2**  
Calculated values of band gap widths and edges potentials of CB and VB of STO1 and STO2.

Photocatalyst	E <sub>g</sub> (eV)	CB (V)	VB (V)
STO1	3.11	-0.74	2.37
STO2	3.41	-0.89	2.52

analyzing UV-Vis absorption spectra, followed by Kubelka-Munk transformation. The resulting graph is depicted in Figure S8. Notably, according to existing scientific literature, the band gap of SrTiO<sub>3</sub> perovskite demonstrates an indirect character [49,50]. To establish the CB and VB potentials, we employed Mulliken’s total electronegativity theory, drawing upon our prior research [51]. All the determined parameters are summarized in Table 2.

In the literature, indirect band gap values for SrTiO<sub>3</sub> can be found in the range from 3.1 to even 3.4 eV, depending on the synthesis method, the size of the obtained particles, defects in the crystal structure or the method of determining the band gap [52]. In our studies, the STO1 sample has a band gap of 3.11 eV and the STO2 sample has a wide band gap of 3.41 eV, which is within the standard band gap range for this perovskite.

Relying on the physicochemical studies, action spectra analysis and calculated energy band of STO1 sample, a mechanism for the production of hydrogen through photocatalysis under the influence of UV-Vis light was proposed for the most photoactive sample, designated as STO1-Ag-5-3-35 (Fig. 10). Generally, the STO1-Ag-5-3-35 sample consists of SrTiO<sub>3</sub> perovskite particles with dimensions of approximately 30–75 nm and several silver particles deposited (on each perovskite particle) (Fig. S2). This arrangement means that when the sample is exposed to UV-Vis radiation, electrons are excited in the valence band (VB) of SrTiO<sub>3</sub> and then migrate to the conduction band (CB) (thereby photo-generated, positively charged holes are created in the valence band). These excited electrons are transferred to the metal surface, which acts as an electron reservoir, which significantly slows down the recombination of electron-hole pairs in the system and thus increases the

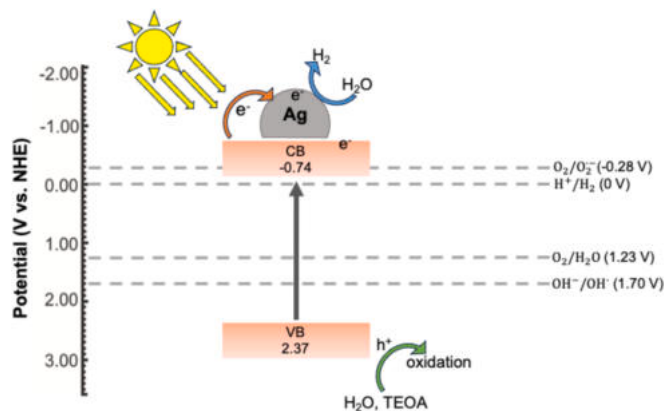


Fig. 10. Possible reaction mechanism of photocatalytic hydrogen generation under the influence of UV-Vis radiation for the most active sample – STO1-Ag-5-3-35. The CB edge potential was calculated based on Mulliken total electronegativity theory, and then the VB edge potential was calculated as the difference of the band gap and CB values.

efficiency of the photocatalytic reaction[53]. As this structure contains several silver nanoparticles formed on perovskite, the number of effective reaction sites of the entire nanomaterial increases[54] and thus hydrogen is produced on the perovskite surface.

## 6. Conclusions

This study successfully demonstrated the use of a simple chemical reduction synthesis approach to fabricate a series of SrTiO<sub>3</sub>-based photocatalytic materials comprising two distinct types of perovskite particles – small (30–75 nm) close-to-cubic and large (250–650 nm) cubic particles – combined with noble metals (Ag and Au). For the first time, the influence of key reaction parameters, including temperature, matrix type, metal precursor amount, reaction time, and the choice of metal, on the morphology of Janus-like and multi-headed particles was systematically investigated. The results revealed that the matrix size and shape significantly influenced the deposition of metal nanoparticles, which directly impacted the formation of Janus-like and multi-headed structures and their photocatalytic performance. The synthesized structures were effectively employed in photocatalytic hydrogen evolution, with the most active sample (STO1-Ag-5-3-35) exhibiting nearly six times higher activity than unmodified SrTiO<sub>3</sub>. The increased efficiency of STO1-Ag-5-3-35 in the photocatalytic H<sub>2</sub> generation reaction was confirmed by the TRPL study, showing a longer carrier lifetime ( $\tau = 0.88$  ns) compared to unmodified STO1. These findings confirm that silver modification of SrTiO<sub>3</sub> significantly enhances photocatalytic performance. Future research should focus on further refining particle morphology to achieve homogeneous structures and exploring additional modifications to enhance visible-light sensitivity, a persistent challenge in photocatalysis.

## CRediT authorship contribution statement

**Hanna Zagórska:** Writing – original draft, Visualization, Validation, Methodology, Investigation, Data curation. **Mirosława Pawlyta:** Methodology. **Tomasz Klimczuk:** Methodology. **Paweł Mazierski:** Writing – review & editing, Methodology. **Adriana Zaleska-Medynska:** Writing – review & editing, Supervision. **Anna Gołębiewska:** Writing – review & editing, Supervision, Conceptualization, Visualization.

## Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.162475>.

## Data availability

Data will be made available on request.

## References

- [1] N. Goodarzi, Z. Ashrafi-Peyman, E. Khani, A.Z. Moshfegh, Recent Progress on Semiconductor Heterogeneous Photocatalysts in Clean Energy Production and Environmental Remediation, *Catalysts* 13 (2023), <https://doi.org/10.3390/catal13071102>.
- [2] H. Huang, L. Jiang, J. Yang, S. Zhou, X. Yuan, J. Liang, H. Wang, H. Wang, Y. Bu, H. Li, Synthesis and modification of ultrathin g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for photocatalytic energy and environmental applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 173 (2023) 113110, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.113110>.
- [3] S. Parwaiz, M.M. Khan, Perovskites and perovskite-based heterostructures for photocatalytic energy and environmental applications, *J. Environ. Chem. Eng.* 12 (2024) 113175, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113175>.
- [4] P. Hota, A. Das, D.K. Maiti, A short review on generation of green fuel hydrogen through water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy* 48 (2023) 523–541, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.264>.
- [5] M. Isaacs, J. Garcia-Navarro, W.J. Ong, P. Jiménez-Calvo, Is Photocatalysis the Next Technology to Produce Green Hydrogen to Enable the Net Zero Emissions Goal, *Global Chall.* 7 (2023), <https://doi.org/10.1002/gch2.202200165>.
- [6] A. Gołębiewska, H. Glowienke, W. Lisowski, O. Cavdar, G. Trykowski, T. Klimczuk, A. Zaleska-Medynska, The influence of the size of a one-faced metallic head in Janus nanoparticles as a co-catalyst on the photocatalytic efficiency of hydrogen evolution under vis light irradiation, *Int. J. Hydrogen Energy* 48 (2023) 28034–28047, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.372>.
- [7] M. Tayyab, Y. Liu, Z. Liu, Z. Xu, W. Yue, L. Zhou, J. Lei, J. Zhang, A new breakthrough in photocatalytic hydrogen evolution by amorphous and chalcogenide enriched cocatalysts, *Chem. Eng. J.* 455 (2023) 140601, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140601>.
- [8] S. Fang, M. Rahaman, J. Bharti, E. Reisner, M. Robert, G.A. Ozin, Y.H. Hu, Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction, *Nat. Rev. Methods Primers* 3 (2023) 61, <https://doi.org/10.1038/s43586-023-00243-w>.
- [9] J. Liang, H. Yu, J. Shi, B. Li, L. Wu, M. Wang, Dislocated Bilayer MOF Enables High-Selectivity Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> to CO, *Adv. Mater.* 35 (2023), <https://doi.org/10.1002/adma.202209814>.
- [10] W. Guo, T. Guo, Y. Zhang, L. Yin, Y. Dai, Progress on simultaneous photocatalytic degradation of pollutants and production of clean energy: A review, *Chemosphere* 339 (2023) 139486, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139486>.
- [11] D. Masekela, N.C. Hintsho-Mbita, S. Sam, T.L. Yusuf, N. Mabuba, Application of BaTiO<sub>3</sub>-based catalysts for piezocatalytic, photocatalytic and piezo-photocatalytic degradation of organic pollutants and bacterial disinfection in wastewater: A comprehensive review, *Arab. J. Chem.* 16 (2023) 104473, <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2022.104473>.
- [12] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S. M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Appl. Catal. B* 125 (2012) 331–349, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>.
- [13] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S.S. Mao, Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6503–6570, <https://doi.org/10.1021/cr1001645>.
- [14] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D. W. Bahnemann, Understanding TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Mechanisms and materials, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9919–9986, <https://doi.org/10.1021/cr5001892>.
- [15] S. Mehra, J. Saroha, E. Rani, V. Sharma, L. Goswami, G. Gupta, A.K. Srivastava, S. N. Sharma, Development of visible light-driven SrTiO<sub>3</sub> photocatalysts for the degradation of organic pollutants for waste-water treatment: Contrasting behavior of MB & MO dyes, *Opt. Mater.* 136 (2023) 113344, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113344>.
- [16] L. Tian, X. Guan, Y. Dong, S. Zong, A. Dai, Z. Zhang, L. Guo, Improved overall water splitting for hydrogen production on aluminium-doped SrTiO<sub>3</sub> photocatalyst via tuned surface band bending, *Environ. Chem. Lett.* 21 (2023) 1257–1264, <https://doi.org/10.1007/s10311-023-01580-8>.
- [17] Z. Aboub, T. Seddik, B. Daoudi, A. Boukraa, D. Behera, M. Batouche, S. K. Mukherjee, Impact of La, Ni-doping on structural and electronic properties of SrTiO<sub>3</sub> for photocatalytic water splitting, *Inorg. Chem. Commun.* 153 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110871>.
- [18] J. Zvara, M. Paszkiewicz-Gawron, J. Łuczak, A. Pancelejko, W. Lisowski, G. Trykowski, A. Zaleska-Medynska, E. Grabowska, The effect of imidazolium ionic liquid on the morphology of Pt nanoparticles deposited on the surface of SrTiO<sub>3</sub> and photoactivity of Pt-SrTiO<sub>3</sub> composite in the H<sub>2</sub> generation reaction, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 26308–26321, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.094>.
- [19] Y. Zhao, Y. Guo, J. Li, P. Li, Efficient hydrogen evolution with ZnO/SrTiO<sub>3</sub> S-scheme heterojunction photocatalyst sensitized by Eosin Y, *Int. J. Hydrogen Energy* 46 (2021) 18922–18935, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.051>.
- [20] K. Peng, S. Yu, Y. Luo, A. Zhang, Y. Xie, Y. Luo, Y. Ling, J. Zhao, Enhancement TiO<sub>2</sub> photocatalytic hydrogen production via using ABO<sub>3</sub> to construct heterojunction, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 682 (2024), <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132822>.
- [21] K. Han, Y.C. Lin, C.M. Yang, R. Jong, G. Mul, B. Mei, Promoting Photocatalytic Overall Water Splitting by Controlled Magnesium Incorporation in SrTiO<sub>3</sub> Photocatalysts, *ChemSusChem* 10 (2017) 4510–4516, <https://doi.org/10.1002/cssc.201701794>.
- [22] S. Banakhajosteh, S. Beckert, R. Gläser, Modification of SrTiO<sub>3</sub> as a photocatalyst for hydrogen evolution from aqueous methanol solution, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 366 (2018) 48–54, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.07.010>.
- [23] H. Nishiyama, T. Yamada, M. Nakabayashi, Y. Maehara, M. Yamaguchi, Y. Kuromiya, Y. Nagatsuma, H. Tokudome, S. Akiyama, T. Watanabe, R. Narushima, S. Okunaka, N. Shibata, T. Takata, T. Hisatomi, K. Domen, Photocatalytic solar hydrogen production from water on a 100-m<sup>2</sup> scale, *Nature* 598 (2021) 304–307, <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03907-3>.
- [24] A. Chauhan, M. Rastogi, P. Scheier, C. Bowen, R.V. Kumar, R. Vaish, Janus nanostructures for heterogeneous photocatalysis, *Appl. Phys. Rev.* 5 (2018), <https://doi.org/10.1063/1.5039926>.
- [25] C. Marschelke, A. Fery, A. Synytska, Janus particles: from concepts to environmentally friendly materials and sustainable applications, *Colloid Polym. Sci.* 298 (2020) 841–865, <https://doi.org/10.1007/s00396-020-04601-y>.

- [26] Z. Nie, W. Li, M. Seo, S. Xu, E. Kumacheva, Janus and ternary particles generated by microfluidic synthesis: Design, synthesis, and self-assembly, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 9408–9412, <https://doi.org/10.1021/ja060882n>.
- [27] M. Lattuada, T.A. Hatton, Synthesis, properties and applications of Janus nanoparticles, *Nano Today* 6 (2011) 286–308, <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2011.04.008>.
- [28] Q. Yuan, D. Liu, N. Zhang, W. Ye, H. Ju, L. Shi, R. Long, J. Zhu, Y. Xiong, Noble-Metal-Free Janus-like Structures by Cation Exchange for Z-Scheme Photocatalytic Water Splitting under Broadband Light Irradiation, *Angew. Chem.* 129 (2017) 4270–4274, <https://doi.org/10.1002/ange.201700150>.
- [29] F. Mou, C. Chen, J. Guan, D.R. Chen, H. Jing, Oppositely charged twin-head electrospray: A general strategy for building Janus particles with controlled structures, *Nanoscale* 5 (2013) 2055–2064, <https://doi.org/10.1039/c2nr33523a>.
- [30] Z. Zheng, B. Huang, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, Facile synthesis of SrTiO<sub>3</sub> hollow microspheres built as assembly of nanocubes and their associated photocatalytic activity, *J. Colloid Interface Sci.* 358 (2011) 68–72, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.02.032>.
- [31] L. Dong, H. Shi, K. Cheng, Q. Wang, W. Weng, W. Han, Shape-controlled growth of SrTiO<sub>3</sub> polyhedral submicro/nanocrystals, *Nano Res.* 7 (2014) 1311–1318, <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0495-y>.
- [32] V. Kumaravel, M.D. Imam, A. Badreldin, R.K. Chava, J.Y. Do, M. Kang, A. Abdel-Wahab, Photocatalytic hydrogen production: Role of sacrificial reagents on the activity of oxide, carbon, and sulfide catalysts, *Catalysts* 9 (2019), <https://doi.org/10.3390/catal9030276>.
- [33] J. Schneider, D.W. Bahnemann, Undesired role of sacrificial reagents in photocatalysis, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 3479–3483, <https://doi.org/10.1021/jz4018199>.
- [34] P. Kalisman, Y. Nakibli, L. Amirav, Perfect Photon-to-Hydrogen Conversion Efficiency, *Nano Lett.* 16 (2016) 1776–1781, <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04813>.
- [35] J. Mani, H. Sakeek, S. Habouti, M. Dietze, M. Es-Souni, Macro-meso-porous TiO<sub>2</sub>, ZnO and ZnO-TiO<sub>2</sub>-composite thick films. Properties and application to photocatalysis, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 379–385, <https://doi.org/10.1039/c1cy00302j>.
- [36] M. Padilla Villavicencio, A. Escobedo Morales, M. de L. Ruiz Peralta, M. Sánchez-Cantú, L. Rojas Blanco, E. Chigo Anota, J.H. Camacho García, F. Tzompantzi, Ibuprofen Photodegradation by Ag<sub>2</sub>O and Ag/Ag<sub>2</sub>O Composites Under Simulated Visible Light Irradiation, *Catal. Lett.* 150 (2020) 2385–2399. Doi: 10.1007/s10562-020-03139-6.
- [37] A. Sundaramoorthy, Dr.D. N.R. A. Kumar, R. Jayavel, Preparation of sulfur doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles from rutile sand and their performance testing in hybrid solar cells, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32 (2021) 1–12. Doi: 10.1007/s10854-021-07218-1.
- [38] E. Rocha-Rangel, W.J. Pech-Rodríguez, J. Lopez Hernandez, C. Calles-Arriaga, A.-M. Eddie Nahúm, J.A. Castillo-Robles, Synthesis of SrTiO<sub>3</sub> by the Calcination of SrCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> Mixtures Intensively Ground by Means of High Energy Milling, *Arch. Metall. Mater.* 52 (2020) 621–626, <https://doi.org/10.24425/amm.2020.132801>.
- [39] T. Xian, H. Yang, L. Di, J. Ma, H. Zhang, J. Dai, Photocatalytic reduction synthesis of SrTiO<sub>3</sub>-graphene nanocomposites and their enhanced photocatalytic activity, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014). <http://www.nanoscalereslett.com/content/9/1/327>.
- [40] H. Yu, J. Wang, S. Yan, T. Yu, Z. Zou, Elements doping to expand the light response of SrTiO<sub>3</sub>, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 275 (2014) 65–71, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.10.014>.
- [41] S. Singh, A. Bharti, V.K. Meena, Green synthesis of multi-shaped silver nanoparticles: optical, morphological and antibacterial properties, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 3638–3648, <https://doi.org/10.1007/s10854-015-2881-y>.
- [42] J. Crespo, A. Falqui, J. García-Barrasa, J.M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, M. Rodríguez-Castillo, M. Sestu, K. Soulantica, Synthesis and plasmonic properties of monodisperse Au–Ag alloy nanoparticles of different compositions from a single-source organometallic precursor, *J. Mater. Chem. C Mater.* 2 (2014) 2975–2984, <https://doi.org/10.1039/C3TC32577F>.
- [43] K. Kolwas, A. Derkachova, Impact of the interband transitions in gold and silver on the dynamics of propagating and localized surface plasmons, *Nanomaterials* 10 (2020) 1–27, <https://doi.org/10.3390/nano10071411>.
- [44] S. Adib Amini, A. Sari, D. Dorrnanian, Optical properties of synthesized Au/Ag Nanoparticles using 532 nm and 1064 nm pulsed laser ablation: effect of solution concentration, SN, *Appl. Sci.* 5 (2023), <https://doi.org/10.1007/s42452-023-05310-1>.
- [45] S. Yi, L. Xia, S.C. Lenaghan, L. Sun, Y. Huang, J.N. Burris, C.N. Stewart, M. Zhang, Bio-synthesis of gold nanoparticles using English ivy (hedera helix), *J. Nanosci. Nanotechnol.* 13 (2013) 1649–1659, <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7183>.
- [46] S.N. Mailu, T.T. Waryo, P.M. Ndagili, F.R. Ngece, A.A. Baleb, P.G. Baker, E. I. Iwuoha, Determination of anthracene on Ag-Au alloy nanoparticles/overoxidized-polypyrrole composite modified glassy carbon electrodes, *Sensors* 10 (2010) 9449–9465, <https://doi.org/10.3390/s101009449>.
- [47] R. Li, T. Takata, B. Zhang, C. Feng, Q. Wu, C. Cui, Z. Zhang, K. Domen, Y. Li, Criteria for Efficient Photocatalytic Water Splitting Revealed by Studying Carrier Dynamics in a Model Al-doped SrTiO<sub>3</sub> Photocatalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.* 62 (2023), <https://doi.org/10.1002/anie.202313537>.
- [48] C. Avcioglu, S. Avcioglu, M.F. Bekheet, A. Gurlo, Photocatalytic Overall Water Splitting by SrTiO<sub>3</sub>: Progress Report and Design Strategies, *ACS Appl. Energy Mater.* 6 (2023) 1134–1154, <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c03280>.
- [49] E. Grabowska, M. Marchelek, T. Klimczuk, W. Lisowski, A. Zaleska-Medynska, TiO<sub>2</sub>/SrTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> microspheres decorated with Rh, Ru or Pt nanoparticles: Highly UV–vis responsible photoactivity and mechanism, *J. Catal.* 350 (2017) 159–173, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.04.005>.
- [50] S. Merrad, M. Abbas, R. Brahim, B. Bellal, M. Trari, Physical properties of the perovskite SrTiO<sub>3</sub>-δ synthesized by chemical route, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 34 (2023), <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09616-5>.
- [51] M. Miodyńska, T. Klimczuk, W. Lisowski, A. Zaleska-Medynska, Bi-based halide perovskites: Stability and opportunities in the photocatalytic approach for hydrogen evolution, *Catal. Commun.* 177 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2023.106656>.
- [52] S.E. Reyes-Lillo, T. Rangel, F. Bruneval, J.B. Neaton, Effects of quantum confinement on excited state properties of SrTiO<sub>3</sub> from ab initio many-body perturbation theory, *PhysRevB* 94 (2016), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.041107>.
- [53] Z. Hu, D. Chen, X. Zhan, F. Wang, L. Qin, Y. Huang, Synthesis of Ag-loaded SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructure nanotube arrays for enhanced photocatalytic performances, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 123 (2017), <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1014-2>.
- [54] K. Han, W. Li, C. Ren, H. Li, X. Liu, X. Li, X. Ma, H. Liu, A. Khan, Dye-sensitized SrTiO<sub>3</sub>-based photocatalysts for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution under visible light, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 112 (2020) 4–14, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.07.014>.

# Supporting Information

## Shape engineering of Janus-like nanoparticles based on SrTiO<sub>3</sub> perovskite

Hanna Zagórska <sup>a</sup>, Mirosława Pawlyta <sup>b</sup>, Tomasz Klimczuk <sup>c</sup>, Paweł Mazierski <sup>a</sup>, Adriana Zaleska-Medynska <sup>a</sup>, Anna Gołębiewska <sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Environmental Technology, Faculty of Chemistry, University of Gdansk, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdansk, Poland

<sup>b</sup>Institute of Engineering Materials and Biomaterials, Silesian University of Technology, ul. Konarskiego 18A, 44-100 Gliwice, Poland

<sup>c</sup>Department of Solid State Physics, Faculty of Applied Physics and Mathematics, Gdansk University of Technology, ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdansk, Poland

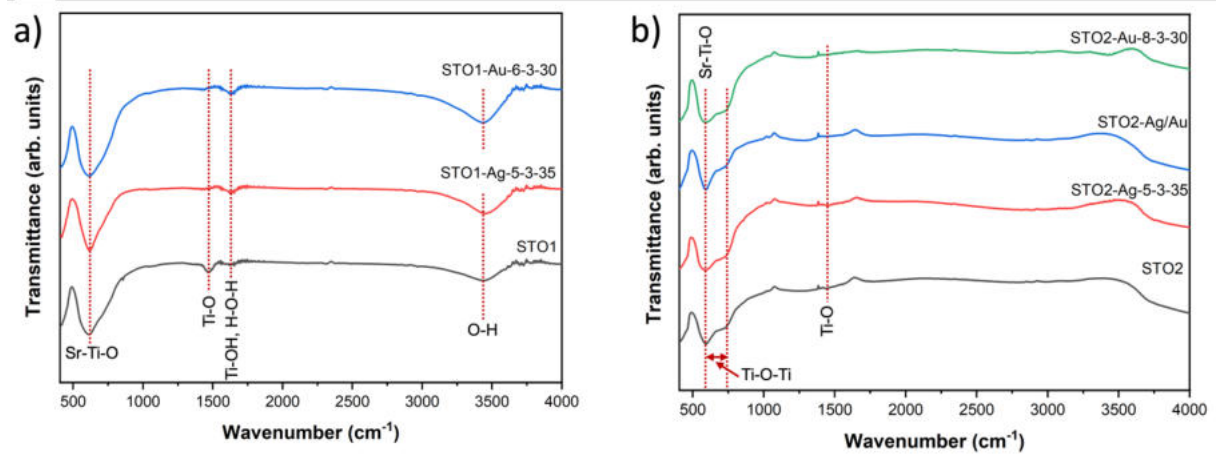


Figure S1. FTIR spectra of SrTiO<sub>3</sub> and nanostructures based on SrTiO<sub>3</sub> and Ag or Au

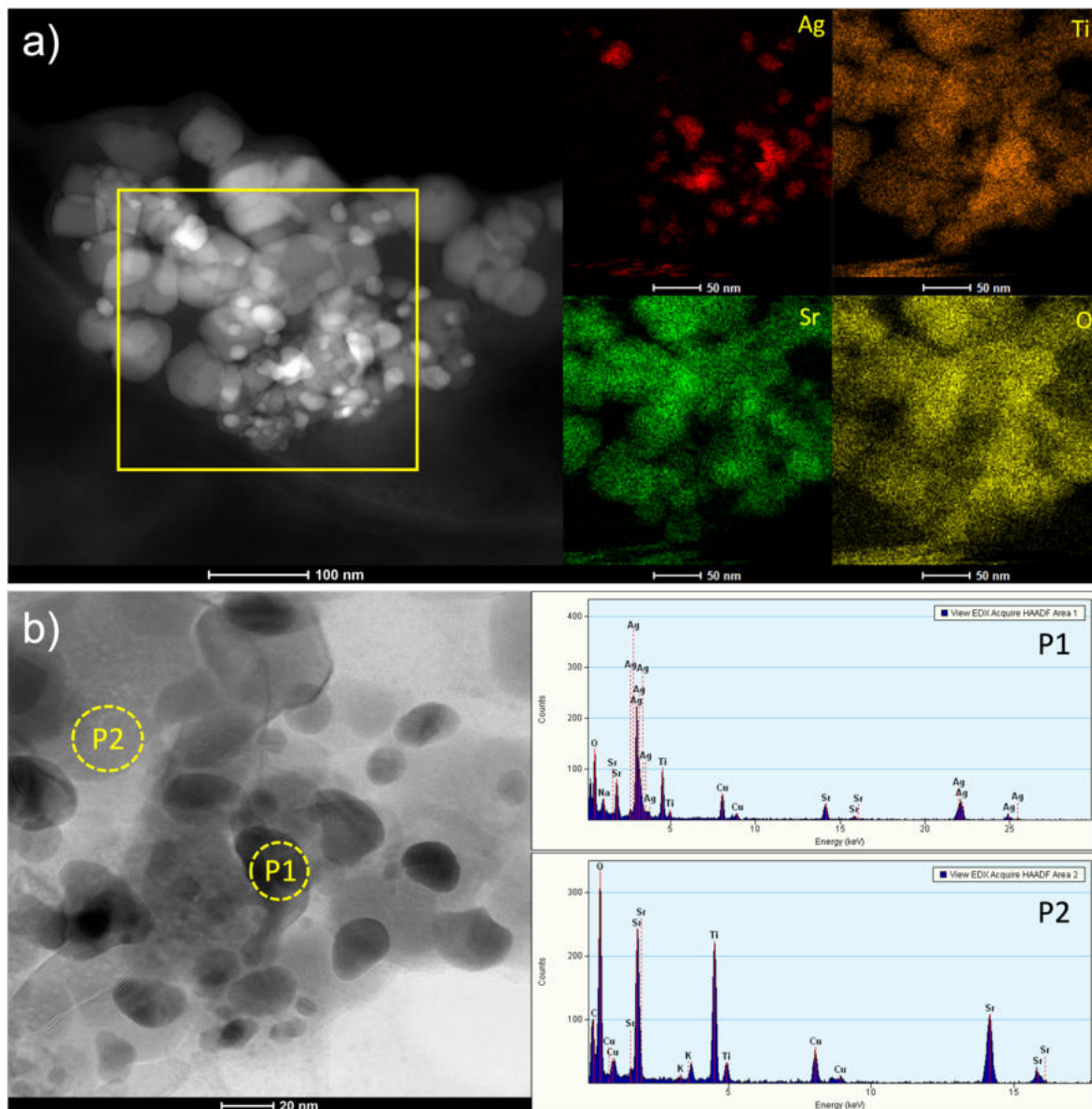
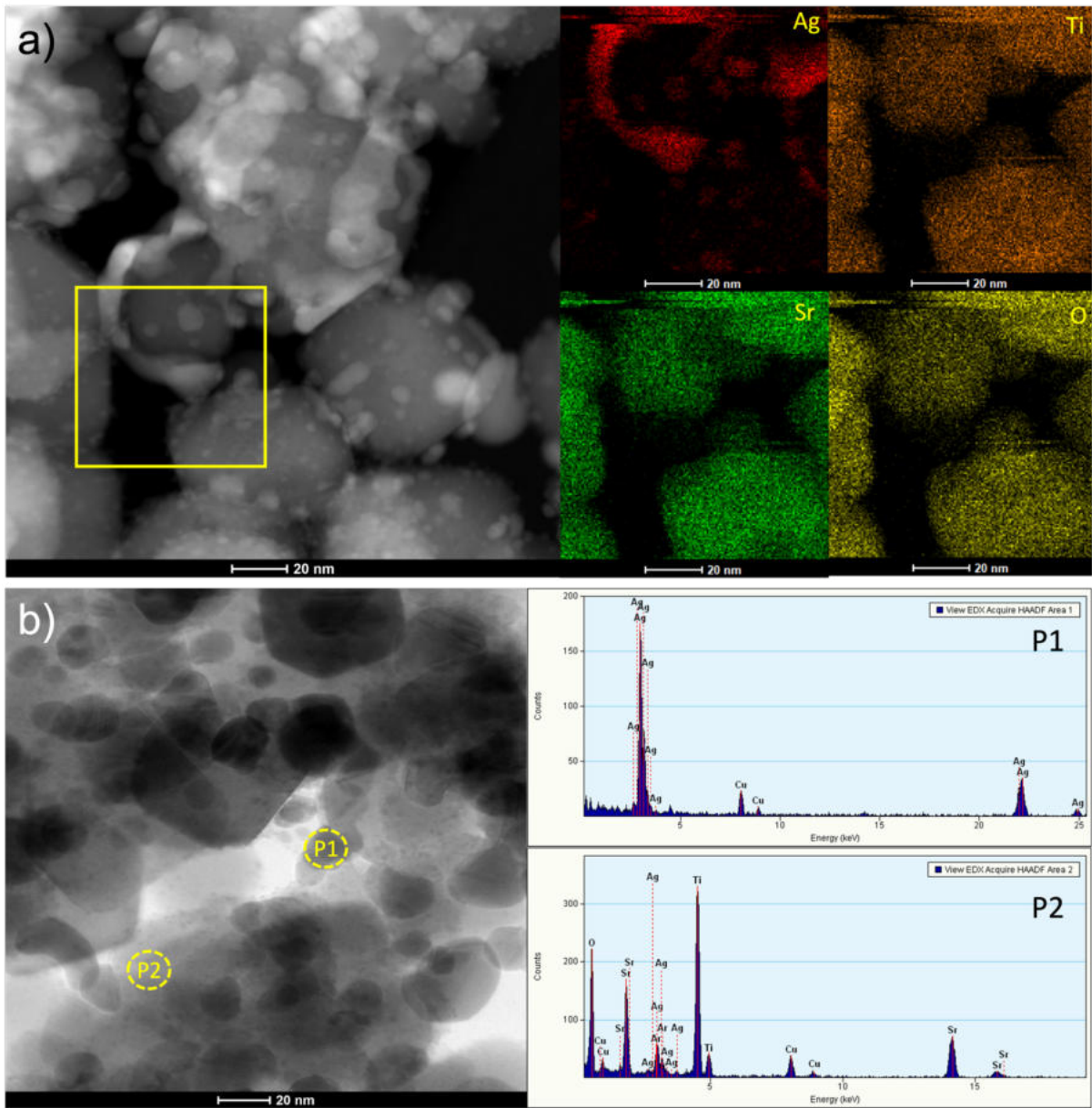


Figure S2. a) STEM image with elemental mapping and b) STEM image with EDS for STO1-Ag-5-3-35 sample



**Figure S3.** a) STEM image with elemental mapping and b) STEM image with EDS for STO1-Ag-5-3-40 sample

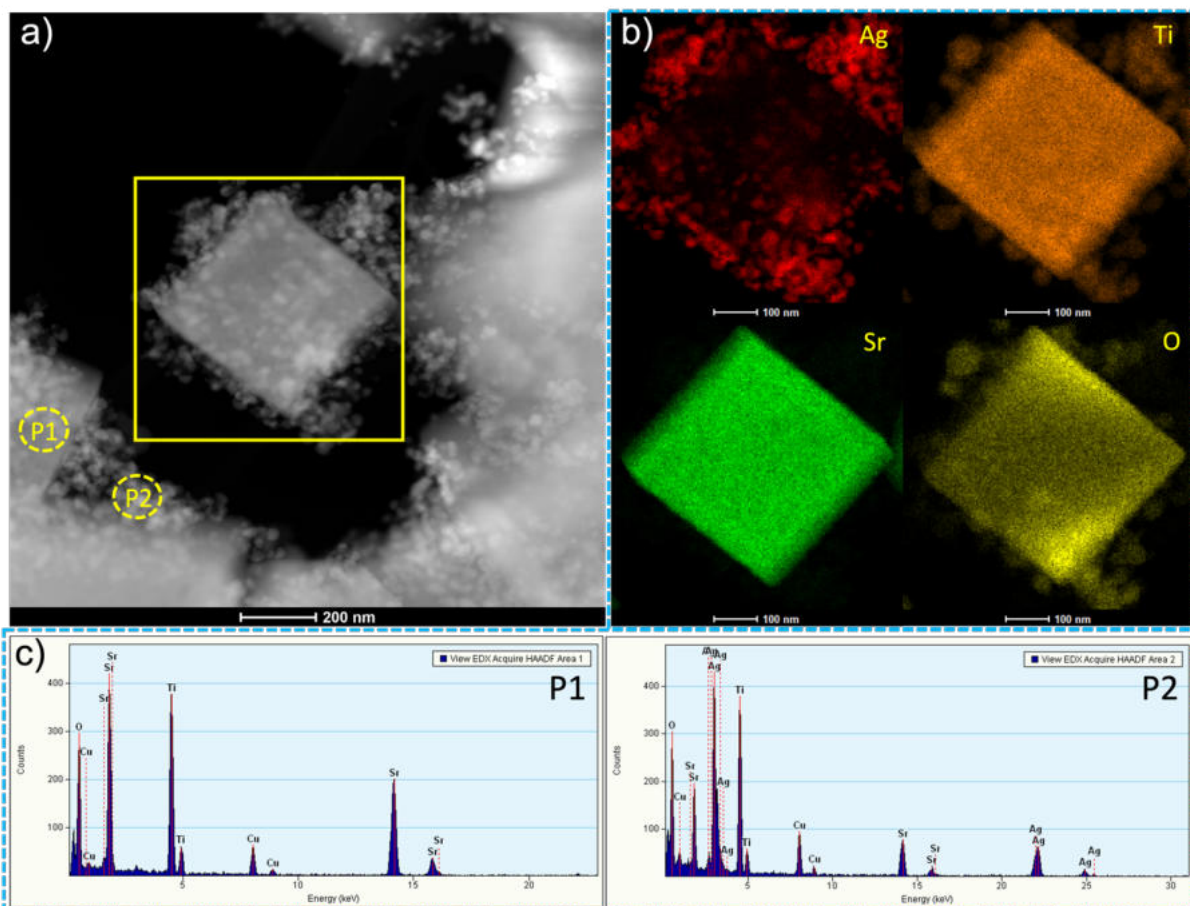


Figure S4. a) STEM image with b) elemental mapping and c) EDS for STO<sub>2</sub>-Ag-5-3-35 sample

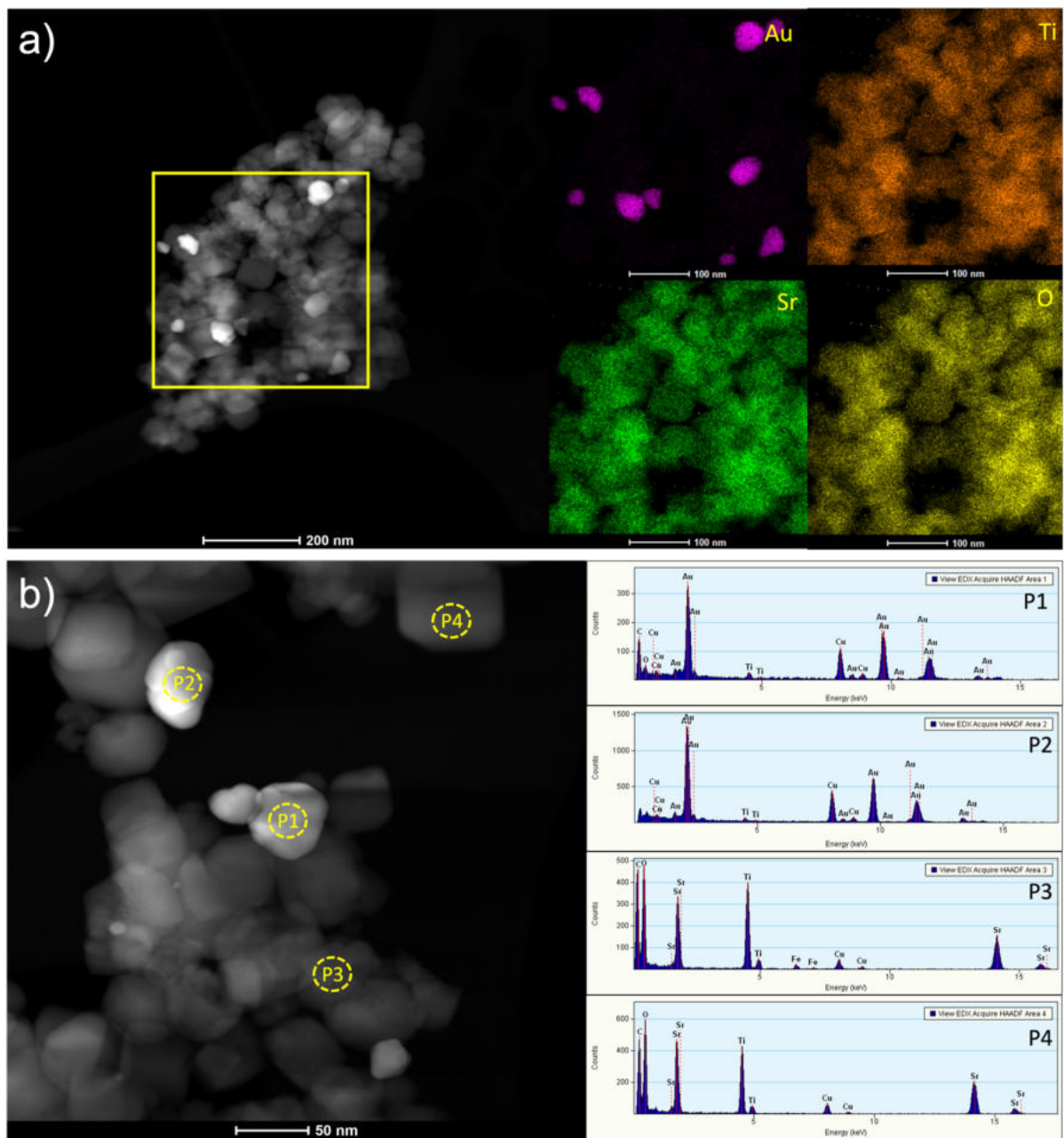
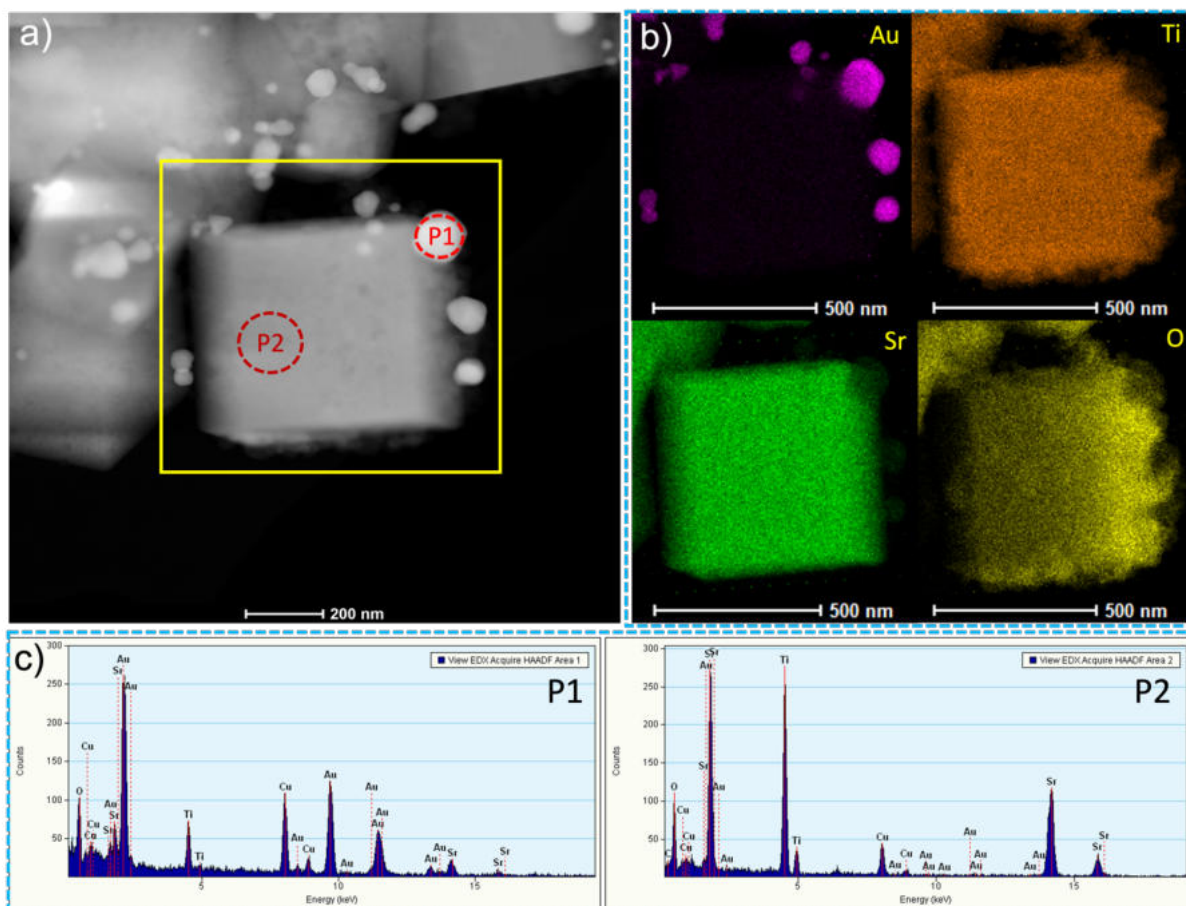


Figure S5. a) STEM image with elemental mapping and b) STEM image with EDS for STO1-Au-4-3-30 sample



**Figure S6.** a) STEM image with b) elemental mapping and c) EDS for STO<sub>2</sub>-Au-10-3-30 sample

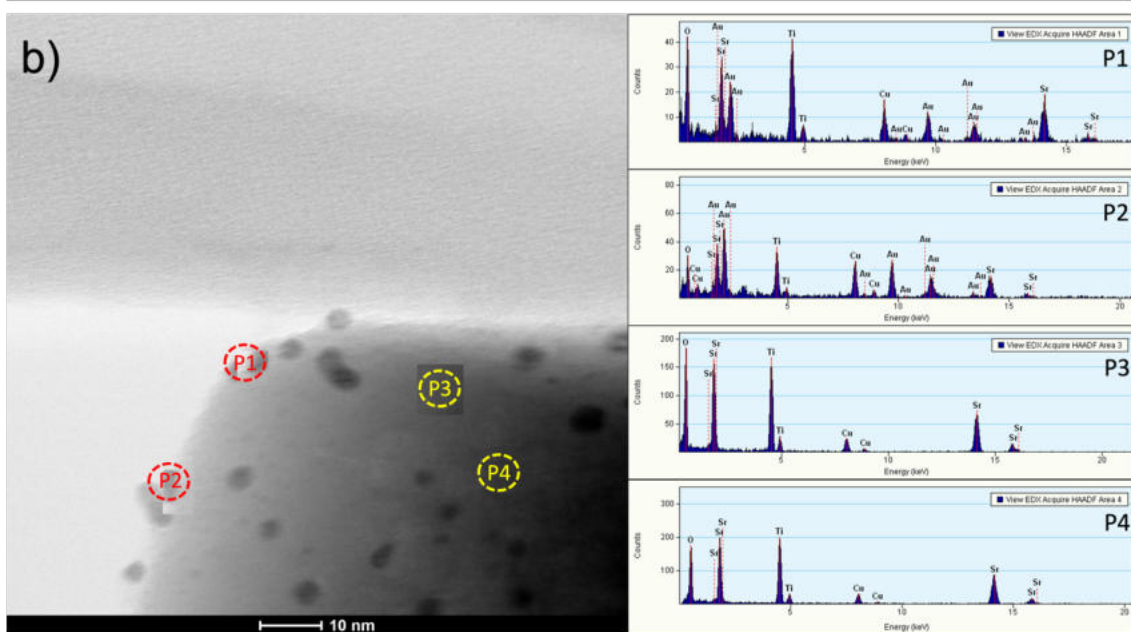
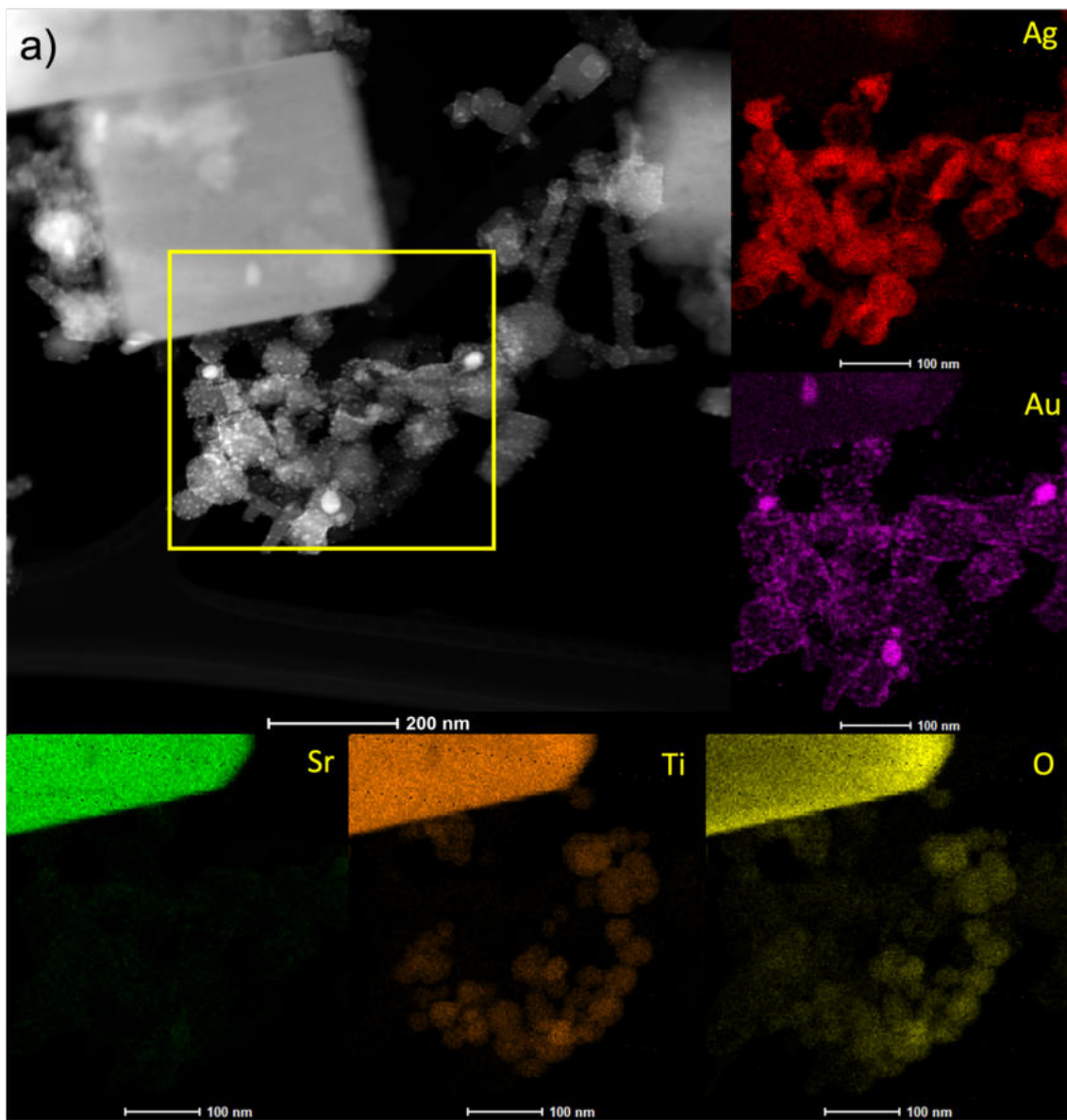
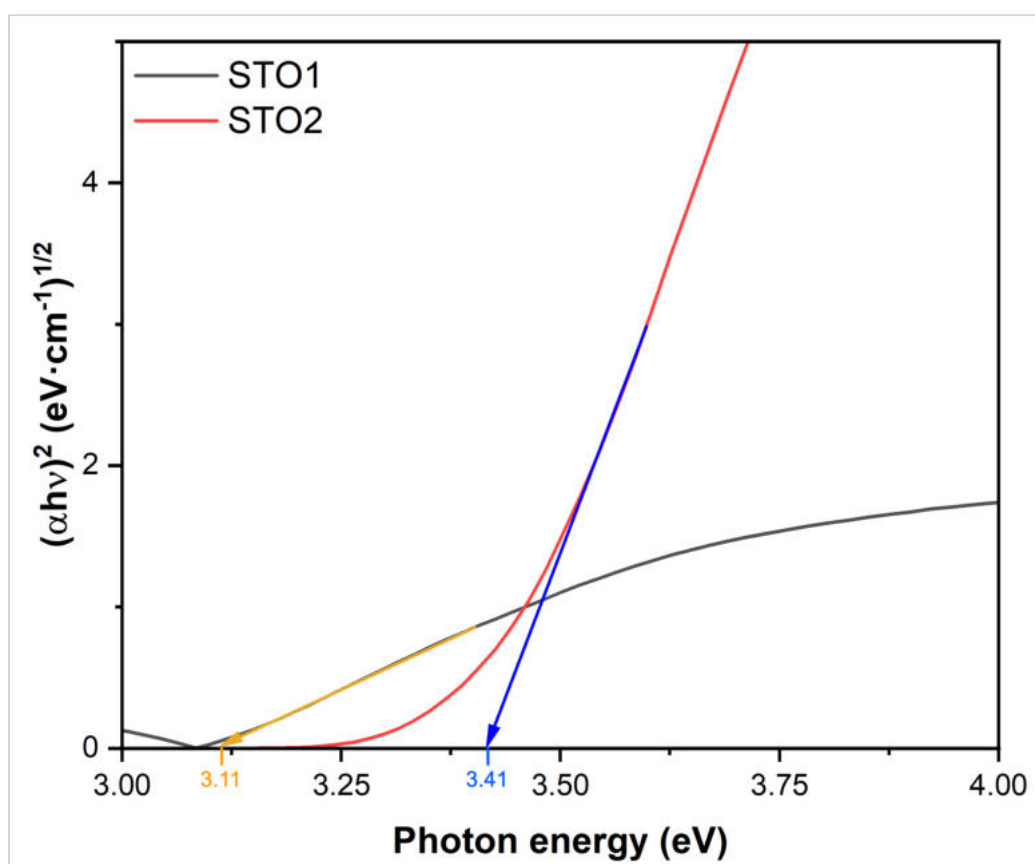


Figure S7. a) STEM image with elemental mapping and b) STEM image with EDS for STO2-Ag/Au sample

**Table S1.** Photocatalytic hydrogen evolution after each hour of reaction

Sample label	Amount of H <sub>2</sub> (μmol/g <sub>cat</sub> )			
	1h	2h	3h	4h
STO1	25.57 ± 0.77	40.36 ± 0.51	49.16 ± 1.97	54.22 ± 2.03
STO1-Ag-5-3-35	95.22 ± 2.40	187.26 ± 8.24	261.20 ± 10.86	306.30 ± 2.98
STO1-Ag-5-3-40	51.68 ± 4.15	99.00 ± 1.13	141.76 ± 4.05	179.75 ± 1.97
STO1-Au-4-3-30	2.66 ± 0.18	4.88 ± 0.11	7.34 ± 0.04	9.65 ± 0.04
STO1-Au-6-3-30	3.02 ± 0.34	5.24 ± 0.22	7.17 ± 0.18	8.28 ± 0.28
STO2	3.39 ± 0.46	5.69 ± 0.47	7.11 ± 0.20	9.85 ± 0.22
STO2-Ag-5-3-35	10.23 ± 0.92	22.11 ± 0.32	30.18 ± 0.39	35.90 ± 1.64
STO2-Ag/Au	6.26 ± 0.47	9.03 ± 0.81	12.40 ± 2.37	15.30 ± 1.12
STO2-Au-6-3-30	5.34 ± 0.09	7.31 ± 0.16	9.70 ± 0.38	10.29 ± 0.19
STO2-Au-8-3-30	2.92 ± 0.26	5.02 ± 0.20	6.55 ± 1.05	7.80 ± 0.09
STO2-Au-10-3-30	4.96 ± 0.28	7.36 ± 0.90	11.83 ± 0.78	14.29 ± 0.19

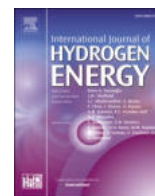
**Figure S8.** Transformed Kubelka–Munk (from diffuse reflectance spectra) function vs photon energy determining the indirect band gap width of STO1 and STO2

## **Artykuł 3 (A3)**

Hanna Głowienke, Stefano Livraghi, Wojciech Lisowski, Tomasz Klimczuk,  
Alicja Mikołajczyk, Dawid Falkowski, Grzegorz Trykowski,  
Mirosława Pawlyta, Adriana Zaleska-Medynska, Anna Gołąbiewska

**From Janus nanoparticles to multi-headed structure - photocatalytic  
H<sub>2</sub> evolution**

*International Journal of Hydrogen Energy* 59 (2024) 808–824,  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.336>



## From Janus nanoparticles to multi-headed structure - photocatalytic H<sub>2</sub> evolution

Hanna Głowienke<sup>a</sup>, Stefano Livraghi<sup>b</sup>, Wojciech Lisowski<sup>c</sup>, Tomasz Klimczuk<sup>d</sup>, Alicja Mikołajczyk<sup>e,f</sup>, Dawid Falkowski<sup>e,f</sup>, Grzegorz Trykowski<sup>g</sup>, Mirosława Pawlyta<sup>h</sup>, Adriana Zaleska-Medynska<sup>a</sup>, Anna Gołabiewska<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Environmental Technology, Faculty of Chemistry, University of Gdansk, ul. Wita Stwosza 63, 80-308, Gdansk, Poland

<sup>b</sup> Department of Chemistry, University of Turin, Via P. Giuria 7, 10125, Torino, Italy

<sup>c</sup> Institute of Physical Chemistry, ul. Kasprzaka 44-52, 01-224, Warsaw, Poland

<sup>d</sup> Department of Solid State Physics, Faculty of Applied Physics and Mathematics, Gdansk University of Technology, ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233, Gdansk, Poland

<sup>e</sup> Laboratory of Environmental Chemoinformatics, Faculty of Chemistry, University of Gdansk, ul. Wita Stwosza 63, 80-308, Gdansk, Poland

<sup>f</sup> QSAR LAB, ul. Trzy Lipy 3, 80-172, Gdansk, Poland

<sup>g</sup> Instrumental Analyses Laboratory, Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University in Torun, ul. Gagarina 11, 87-100, Torun, Poland

<sup>h</sup> Institute of Engineering Materials and Biomaterials, Silesian University of Technology, ul. Konarskiego 18A, 44-100, Gliwice, Poland

### ARTICLE INFO

Handling Editor: Dr J Ortiz

### ABSTRACT

The generation of stable, high-performance photocatalysts with appropriate charge distribution for solar energy conversion is currently one of the urgent missions of photocatalytic science. Recent studies have shown that the Janus NPs with characteristic varied, asymmetric structure may boost overall efficiency of photocatalysis. However, there is still a lack of systematic studies in which Janus-type particles are used in the hydrogen generation reaction in the visible light range. Herein, a different structures from Janus NPs, Janus-like to multi-headed structure based on ZnS and Ag were designed representatively through systematical characterization and theoretical calculation that have been targeted at efficient visible-light-driven H<sub>2</sub> generation. It has been shown that typical asymmetric structures of Janus NPs characterised more active in the photocatalytic reaction of hydrogen generation in visible light than Janus-like and multi-headed structures and pure ZnS nanoparticles. The H<sub>2</sub> yield is related to the structure of Janus-type particles and thus to the formation of Ag and Zn oxides surface species for different structures. Systematic knowledge provided by a combined experimental and computational study may help enhance the efficiency of controlling Janus-type particles through appropriate structural manipulation at the early stage of the design process (before synthesis).

### 1. Introduction

Zinc sulfide (ZnS) is an extremely promising photocatalyst due to numerous advantages, such as simple synthesis process, customizable morphology, low production costs, non-toxicity and high thermal stability [1,2]. Application of ZnS-based photocatalysts in the photocatalysis process is versatile - it can be used for photodegradation of pollutants as dyes [3–6] or phenol [7–9], photoreduction of CO<sub>2</sub> [10–13] or photocatalytic hydrogen generation from water splitting [14–21]. Photocatalytic properties of ZnS largely depend on the shape, size, surface area and crystalline form of the particles [22]. These

features can be controlled by selecting the appropriate synthesis process. Among the most common methods of obtaining ZnS, the hydrothermal [23–27], solvothermal [28–31], co-precipitation [32–34], biosynthesis [35–37], ultrasonic [38–41] and microwave irradiation [42–45] methods can be distinguished.

However, the ZnS photocatalyst also has some limitations. One of them is the ability to work only under the influence of ultraviolet radiation. This is due to the wide band gap of this semiconductor [46]. Therefore, a significant challenge is to make ZnS sensitive to visible light by creating composites with other semiconductors (e.g. CdS, CuS, ZnO, Ag<sub>2</sub>S) [47–49], metal (e.g. Cu, Ni, Ag, Mn) [10,50–52], and nonmetal

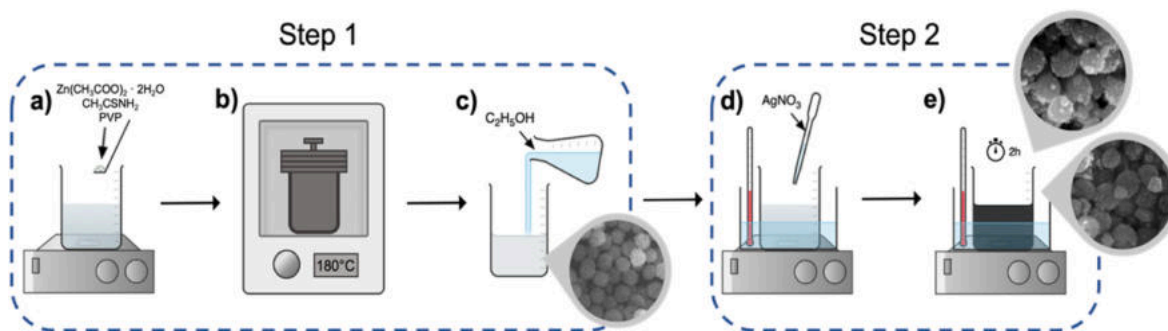
\* Corresponding author.

E-mail address: [anna.golabiewska@ug.edu.pl](mailto:anna.golabiewska@ug.edu.pl) (A. Gołabiewska).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.336>

Received 7 November 2023; Received in revised form 19 January 2024; Accepted 28 January 2024

0360-3199/© 2024 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.



**Fig. 1.** Scheme of synthesis of ZnS–Ag nanostructures: a) preparation of a solution for the synthesis of ZnS NPs, b) hydrothermal synthesis of ZnS NPs, c) purification of ZnS NPs, d) preparation of a suspension for the synthesis of ZnS–Ag with an appropriate amount of AgNO<sub>3</sub> and at a temperature of 35 °C, e) formation of ZnS–Ag NPs during the 2-h synthesis.

**Table 1**

Sample label and amount of silver nitrate used in synthesis.

Sample label	Amount of silver nitrate [C = 25 mM] used in synthesis [ml]	Approximate form of Janus-like NPs	Structure visualization
ZnS–Ag-1	1	Composites resemble a structure snowman, with a large particle of ZnS and a small particle (head) of Ag. The ZnS surface is additionally covered with fine Ag <sub>2</sub> S and Ag <sub>2</sub> O particles.	
ZnS–Ag-2	2		
ZnS–Ag-3	3		
ZnS–Ag-4	4	Composites consist of big ZnS particle and a few small particles (heads) of ZnO and Ag. The ZnS surface is additionally covered with fine Ag <sub>2</sub> S particles.	
ZnS–Ag-5	5		
ZnS–Ag-6	6		
ZnS–Ag-7	7	Composites consist of big ZnS particle and a lot of smaller ZnO and Ag particles, which make multi-headed structure. The ZnS surface is additionally covered with fine Ag <sub>2</sub> S particles.	
ZnS–Ag-8	8		
ZnS–Ag-9	9		
ZnS–Ag-10	10		

ions (e.g. N, Cl, F) [53,54] doping or dye sensitization (e.g. ruthenium dyes (N3, N719 and Z907), crystal violet, methylene blue, and fluorescein) [55–57].

From the point of view of photocatalysis and morphology, Janus nanoparticles (JNPs), characterized by an asymmetric structure and having unique physical and chemical properties, seem to be extremely interesting [58]. The photocatalytic properties of JNPs are also distinctive - due to the combination of different, synergistic components within each particle, up to 10 times higher photocatalytic activity is observed compared to photocatalysts built of single materials [59]. This is due to the favorable distribution of electric charges in the nanostructure, which prevents fast recombination of electron-hole pairs. Thanks to their excellent photocatalytic properties, JNPs are used in such photocatalytic reactions as hydrogen evolution reaction [60–62], pollutants degradation from water [63–65], CO<sub>2</sub> photoconversion [66] or oxidation of methanol [67]. The most popular JNPs in photocatalysis are metal-semiconductor and semiconductor-semiconductor systems [68].

The semiconductor-semiconductor photocatalyst consists of two different semiconductor materials with different band gaps but either conduction bands or valence bands that overlap. Examples of this type of photocatalyst based on JNPs are, among others, TiO<sub>2</sub>–CdS [60], TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> [69], γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> [70] and Ag<sub>2</sub>O–Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [63]. Among the most used Janus-type structures in semiconductor-semiconductor photocatalysts, spheres, snowmen and nanoflakes (2D structure) can be distinguished. An example of a semiconductor-semiconductor photocatalyst are snowman-shaped TiO<sub>2</sub>–CdS JNPs, which are used, among

others, in photocatalytic hydrogen evolution reaction under the influence of visible radiation [60].

The most used Janus metal-semiconductor photocatalysts are based on a combination of noble metals such as Ag, Au and Pt and a semiconductor (e.g., TiO<sub>2</sub>, CdS and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [68].

Several morphologies of such particles can be obtained, and they are usually asymmetric, axially symmetrical structures. The most popular metal-semiconductor photocatalyst among JNPs is undoubtedly Au–TiO<sub>2</sub>, which is used in the degradation of methylene blue [71] under the influence of UV–Vis radiation, oxidation of methanol [67] and generation of hydrogen under visible radiation [59]. There are no reports in the literature regarding the preparation of different of Janus-like structure containing ZnS and Ag and their use in photocatalytic hydrogen generation under vis light irradiation.

In this regard, we present systematic studies of obtain and optimize the synthesis of innovative Janus-like particles based on ZnS and Ag, and to investigate the effect of the amount of added silver precursor on the shape of the obtained structures and efficiency of hydrogen generation in visible light irradiation. This simple approach enables one to obtain 13 times higher photocatalytic activity, in comparison to pure ZnS particles. The physical-chemical natures of the obtained Janus-like NPs were analyzed by a series of characterization techniques. The PCA analysis and experimental research identified that the amount of silver added during synthesis affects the morphology and structure of the particles and efficiency of hydrogen production. Furthermore, two possible mechanisms of the hydrogen photocatalytic reaction for different type of Janus-like structure have been proposed and discussed.

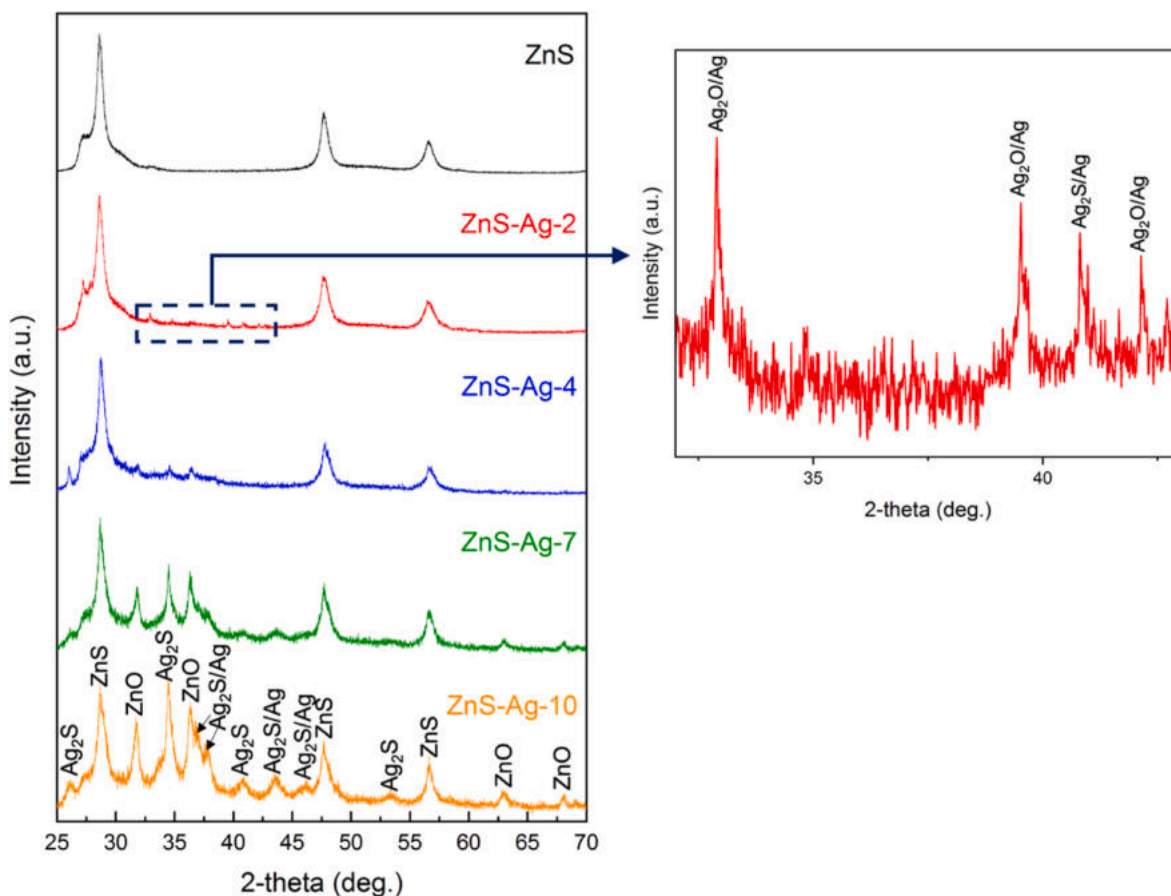


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for ZnS and ZnS–Ag Janus-like NPs.

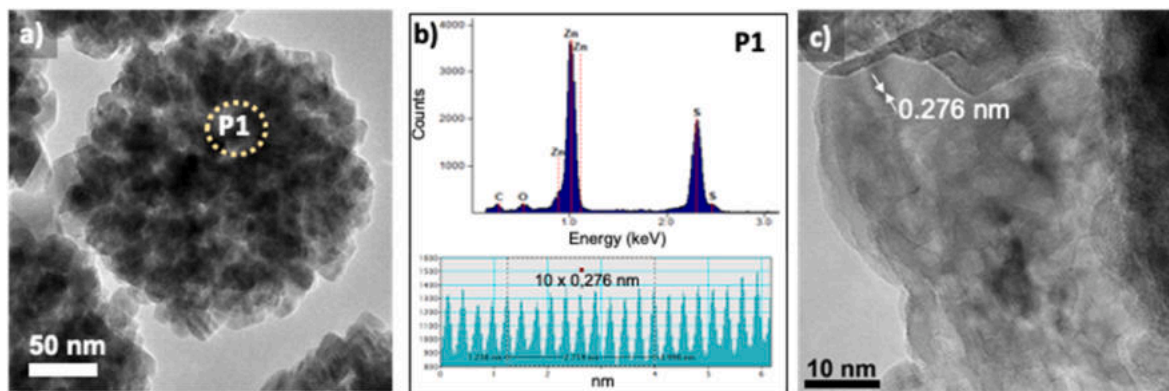


Fig. 3. a) STEM image b) EDS analysis (P1) and c) HRTEM with interplanar distance spacing of ZnS particle.

## 2. Experimental

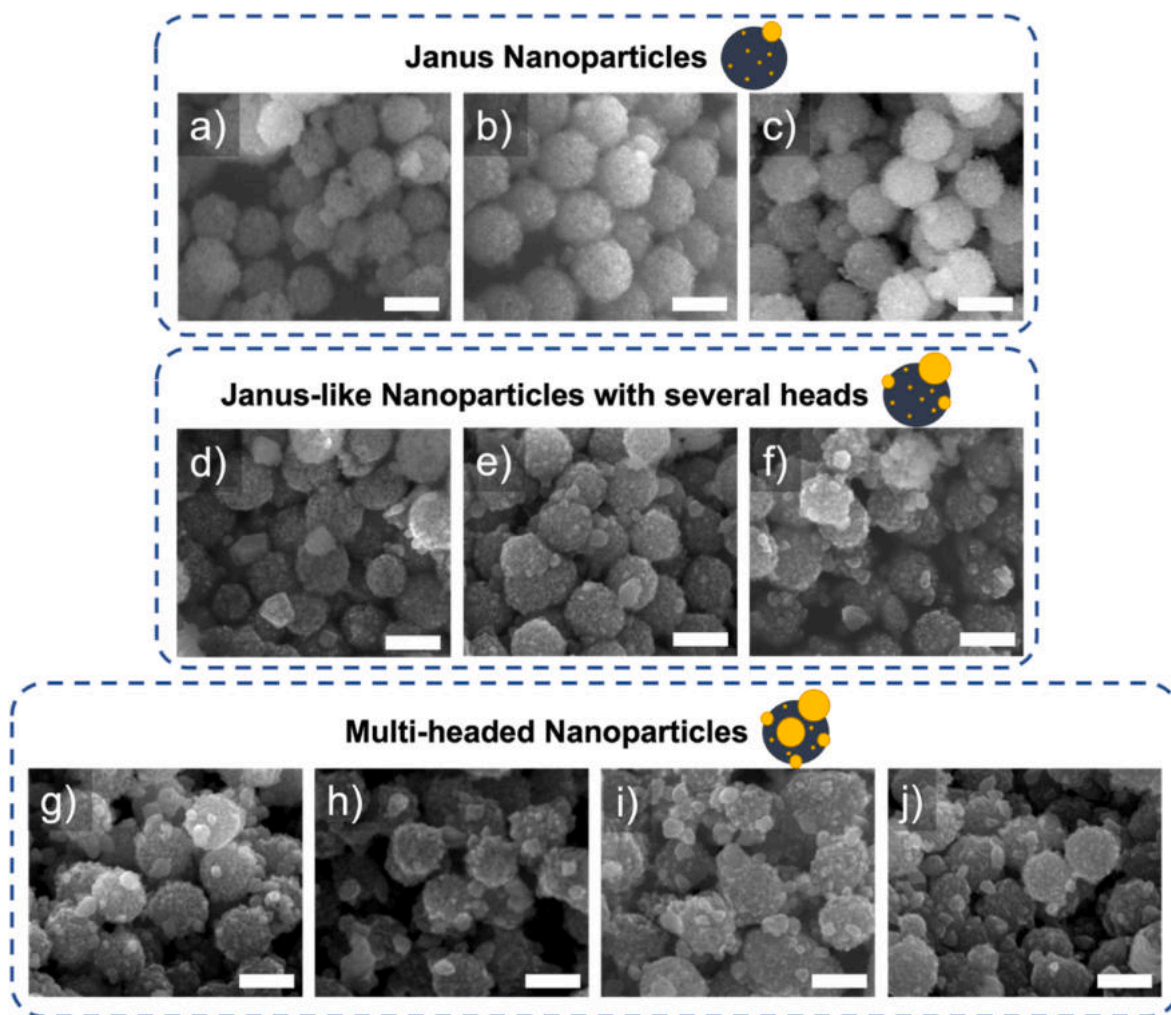
### 2.1. Reagents

Zinc acetate dihydrate (Acros Organics), thioacetamide (Aldrich), Polivinylpyrrolidone (PVP, K30, average M.W. 50.000) (Acros Organics), silver nitrate (POCH), Ultra-Pure Tris Base (TB) (VWR Chemicals), sodium sulfite anhydrous (POCH), sodium sulfide ninehydrate (EUROCHEM), ethanol (Sigma Aldrich), deionized water. All chemicals were used without further purification.

### 2.2. Synthesis of ZnS–Ag Janus-like NPs

#### 2.2.1. ZnS NPs

ZnS NPs were obtained using hydrothermal method. For this purpose, 439 mg of zinc acetate dihydrate, 150.26 mg of thioacetamide, 3 g of PVP were dissolved in 40 ml of deionized water. The suspension was ultrasonicated for 15 min to obtain clear solution. Solution was transferred to a stainless-steel autoclave with a 100 ml Teflon cartridge and autoclaved in an oven at 180 °C for 6h, then cooled under room temperature. The obtained product was transferred to a plastic tube and centrifuged (6000 rpm, 6 min), then washed three times with ethanol and water (and again centrifuged after each wash). The obtained ZnS NPs were placed in dryer at 60 °C for 24h. Then, to obtain ZnS



**Fig. 4.** Janus and Janus-like ZnS–Ag nanoparticles obtained because of a two-stage synthesis with different amounts of AgNO<sub>3</sub> silver precursor - a) 1 ml, b) 2 ml, c) 3 ml, d) 4 ml, e) 5 ml, f) 6 ml, g) 7 ml, h) 8 ml, i) 9 ml, j) 10 ml. The scale bars in the SEM images are 250 nm.

colloidal solution, 400 mg of dried ZnS was suspended in 60 ml of deionized water.

### 2.2.2. ZnS–Ag Janus-like NPs

The ZnS–Ag Janus like NPs were produced by adding silver nitrate into the ZnS colloidal solution. For this purpose, 110 ml of deionized water, 5 ml of ZnS colloidal solution and 10 ml of TB solution (0.1 M), were added to the beaker placed in a water bath (35 °C) on a magnetic stirrer. The solution was stirred for 30 min at 35 °C. Then, different amount of an aqueous silver nitrate solution (25 mM) was added to the mixture (from 1 to 10 ml silver nitrate, depending on the planned structure of product) and the mixture was stirred for 2h while maintaining temperature at 35 °C. The resulting dark suspension was transferred to a plastic tube and centrifuged (6000 rpm, 6 min) and washed three times by ethanol and water (and again centrifuged after each wash). The obtained ZnS–Ag Janus-like NPs were placed in dryer at 60 °C for 24h. The process of synthesis of ZnS–Ag nanostructures is shown in Fig. 1. All names of obtained samples are shown in Table 1.

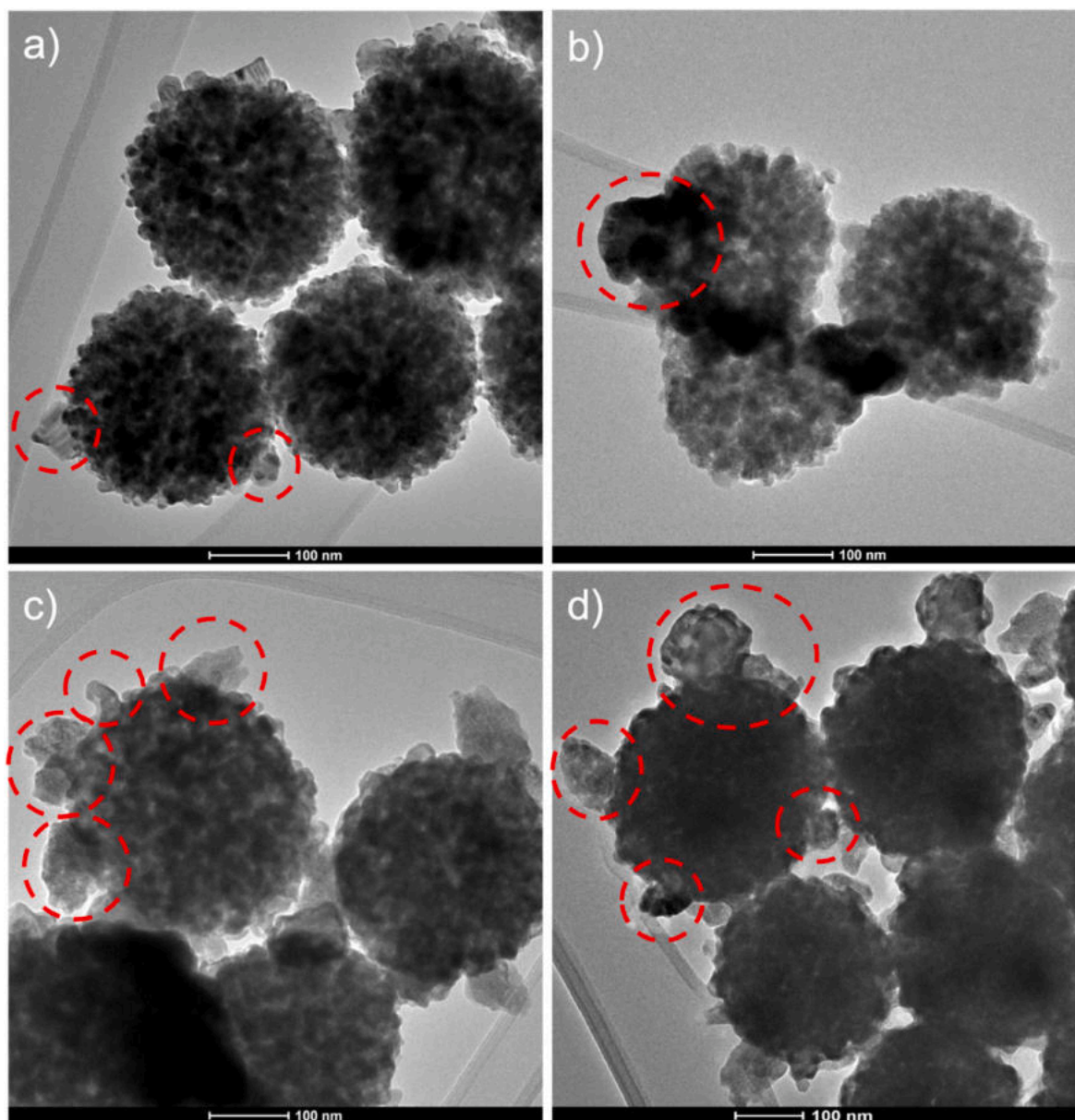
During the synthesis of Janus-like ZnS–Ag NPs, several chemical reactions take place. A small amount of Ag<sub>2</sub>O in samples is created by addition of small amount of AgNO<sub>3</sub>, results from the oxidation of silver nanoparticles formed by reducing AgNO<sub>3</sub> with Tris Base (a weak reducing agent), showed at equations I and II. Ag<sub>2</sub>S is formed by the reaction of ZnS with AgNO<sub>3</sub> (equation III). In turn, the formed Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> undergoes decomposition, resulting in ZnO - the greater the amount of

AgNO<sub>3</sub> added to the synthesis, the greater its amount reacts with ZnS to form Ag<sub>2</sub>S and Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and the greater the amount of ZnO is formed (equation IV).



### 2.3. Characterization methods

To identify the crystalline structure, an X-ray diffractometer (XRD, Rigaku MiniFlex 600) was used. The morphology, size and shape of the samples were measured using scanning electron microscopy (SEM) (a JEOL JSM-7610F microscope operating at 15 kV) working on high vacuum mode and the transmission electron microscope (TEM) with an energy-dispersive X-ray spectrometer (TEM-EDX, Tecna F20 X-Twin, FEI and EDAX spectrometer). The UV–Vis spectra were measured in the scan range 200–800 nm using a UV–Vis spectrophotometer (Evolution 220, Thermo Scientific). Electron paramagnetic resonance spectra were recorded using an X-band CW-EPR Bruker EMX spectrometer. The measurements were recorded at liquid nitrogen temperature (77 K). During the experiments under irradiation, Xenon Mercury Lamp 500 W



**Fig. 5.** TEM images of a) ZnS-Ag-2, b) ZnS-Ag-4, c) ZnS-Ag-7, d) ZnS-Ag-10. The resulting heads in the obtained structures are marked.

was used equipped with optical filter (Optel,  $\lambda > 420$  nm). Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to collect spectra of the samples (Nicolet iS10 FTIR spectrometer). The surface chemical composition of the samples was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using a PHI 5000 VersaProbe TM spectrometer (ULVAC-PHI, Chigasaki, Japan) with monochromatic Al  $K\alpha$  radiation ( $h\nu = 1486.6$  eV) from an X-ray source operating at 100  $\mu\text{m}$  spot size, 25 W and 15 kV. Binding energy (BE) scale was referenced to the C 1s peak with BE = 284.8 eV. The concentration of metals in samples was detected by inductively Coupled Plasma (ICP-OES - Agilent) emission spectrometry.

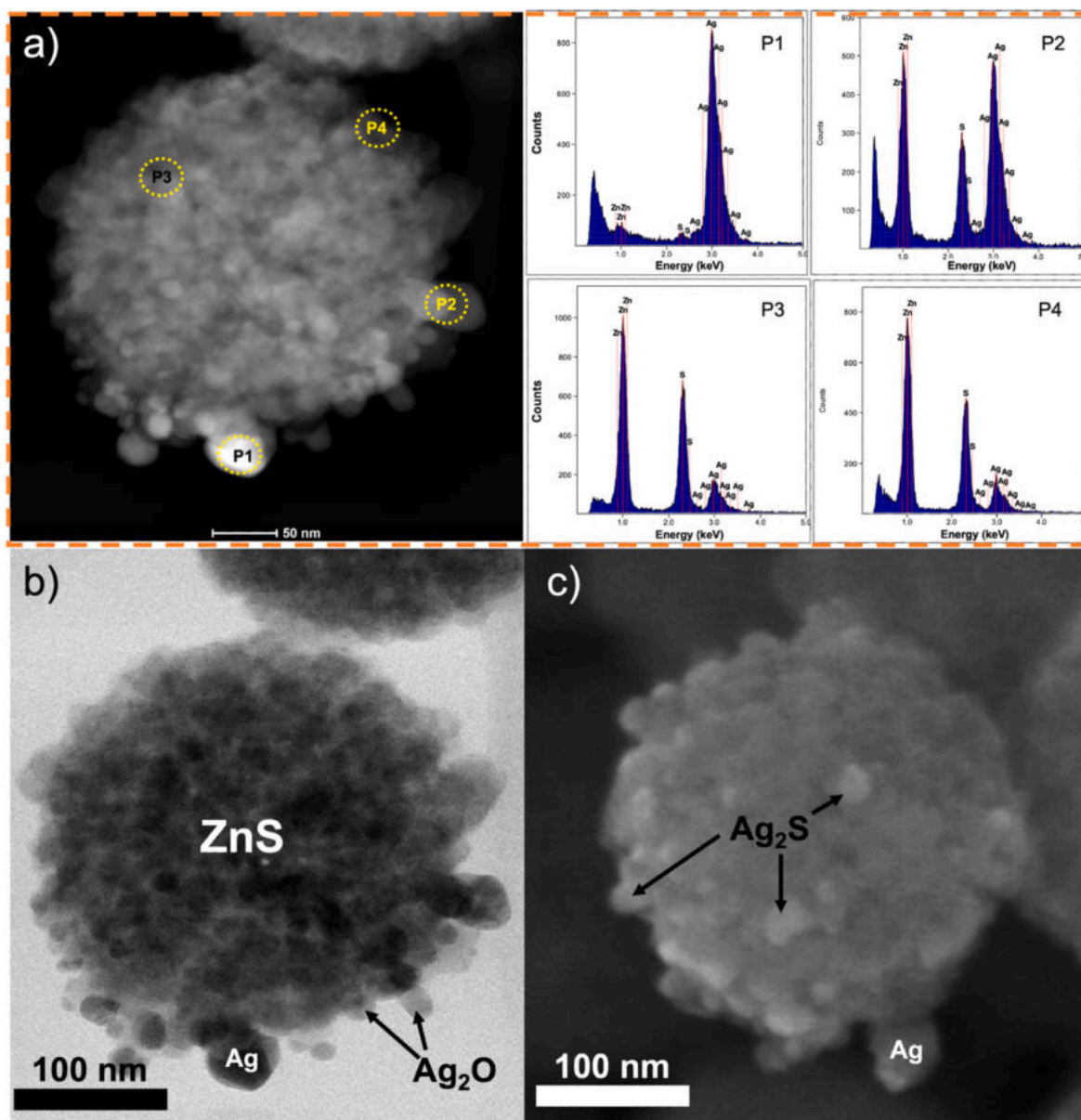
#### 2.4. Photocatalytic $H_2$ evolution

The mixture for the hydrogen generation reaction was prepared by mixing 0.63 g of anhydrous sodium sulfite, 1.68 g of sodium sulfide ninehydrate, 25 mg of ZnS-Ag composite and 20 ml of deionized water. The mixture was sonicated in beaker for 10 min. Then, the mixture was transferred to the reactor and septa was placed on the upper reactor stub. The reaction system was placed in a black box on magnetic stirrer

(700 rpm) and purged with nitrogen (11 L/h) for 30 min in the dark (to reach state of equilibrium and remove oxygen). Finally, the reactor with the mixture was irradiated with the light source (Quantum Design, LSH 602, 1000 W) equipped with optical filter (Optel,  $\lambda > 420$  nm). After each 1 h, a sample of the gas (200  $\mu\text{l}$ ) from headspace of the reactor was checked by gas chromatography (Thermo Scientific TRACE 1300-GC) to determine the amount of hydrogen generated.

#### 2.5. Monochromatic irradiation analysis

Monochromatic irradiation measurements were performed in the presence of sample with the highest amount of hydrogen production. Experiments took place in a quartz glass test tube with a volume 7.5 ml close with a septa, in the presence of sacrificial reagents (157.5 mg of anhydrous sodium sulfite and 420 mg of sodium sulfide ninehydrate dissolved in 5 ml of deionized water) and 6.25 mg of photocatalyst. The reaction was carried out for 4h. The headspace of the tube was purged with nitrogen for 30 min in the black-box and the suspension was mixed with a magnetic stirrer bar. The, the reaction system was irradiated at



**Fig. 6.** TEM image with EDS (P1, P2, P3, P4) of ZnS–Ag-2 sample, b) TEM and c) SEM images of ZnS–Ag-2 sample with the designation of individual structure elements.

monochromatic wavelengths for 4 h using a tunable monochromatic light source (1000 W Xe lamp LSH602 and LOT-Quantum Design monochromator MSW-306), with the following wavelengths: 380, 400, 420, 440, 460, 620 nm. Gas sample (200  $\mu$ l) from headspace of the tube was collected after 4 h and injected to the gas chromatograph.

## 2.6. Principal Component Analysis (PCA)

The Principal Component Analysis (PCA) allows expressing multivariate observations using as few variables as possible (variable reduction). Each Principal Component (PC) is a linear combination of the initial variables and is defined to account for the variability of the original variables as much as possible. The subsequent principal component (PC) accounts for the maximum possible variance that hasn't been explained by the prior PCs. Ultimately, each item in the original dataset is characterized by a collection of principal components, rather than the original variables. In the presented study, the PCA method was adjusted to group of the synthesized nanoparticles (classified as in

Table 1) obtained with different amount of AgNO<sub>3</sub> used in synthesis. A linear map is then plotted in the principal component space, mapping the samples in terms of principal component values, allowing similarity analysis of the samples in a graphical way. In the last stage, the clustered objects were categorized and assigned to a color spectrum, where the ranges were associated with their respective values of hydrogen production efficiency.

## 3. Results and discussion

To avoid the illegibility of the graphs and to best show the differences between the structures, the results for selected samples are presented in the section on characteristics. These are: ZnS (reference sample), ZnS–Ag-2 (the most active sample) and ZnS–Ag-4, ZnS–Ag-7 and ZnS–Ag-10 - structures which shape, and composition differ significantly from the most active samples. Results for the remaining samples received are in Supporting Information.

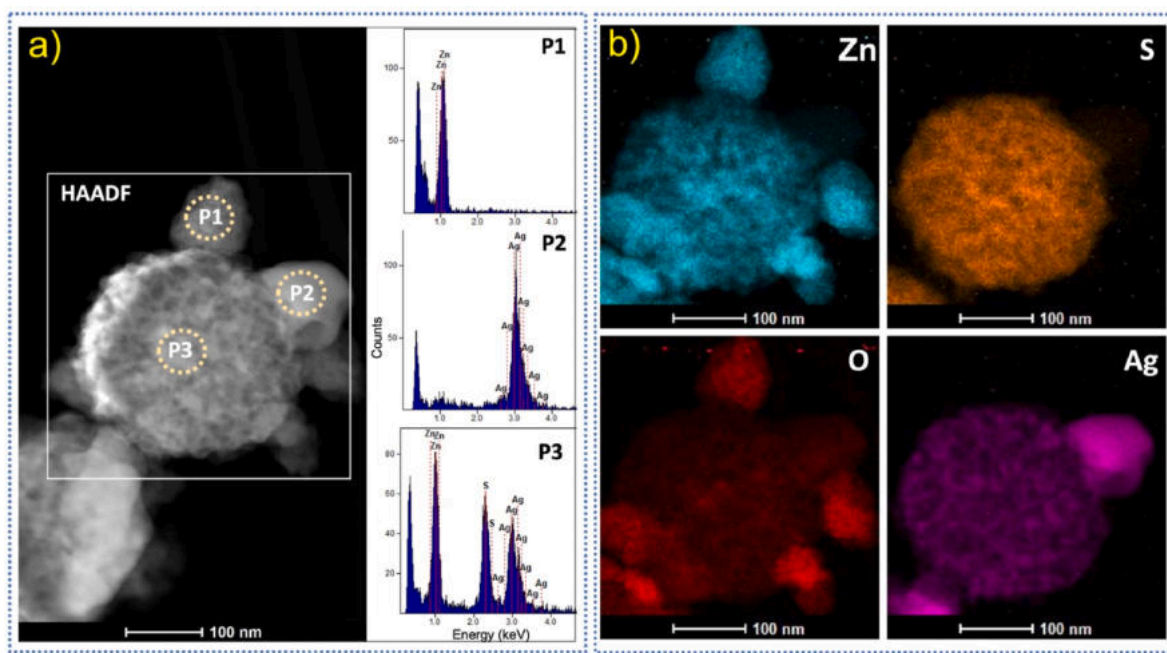


Fig. 7. a) STEM-HAADF image with EDS analysis and b) elemental mapping of ZnS-Ag-10 sample.

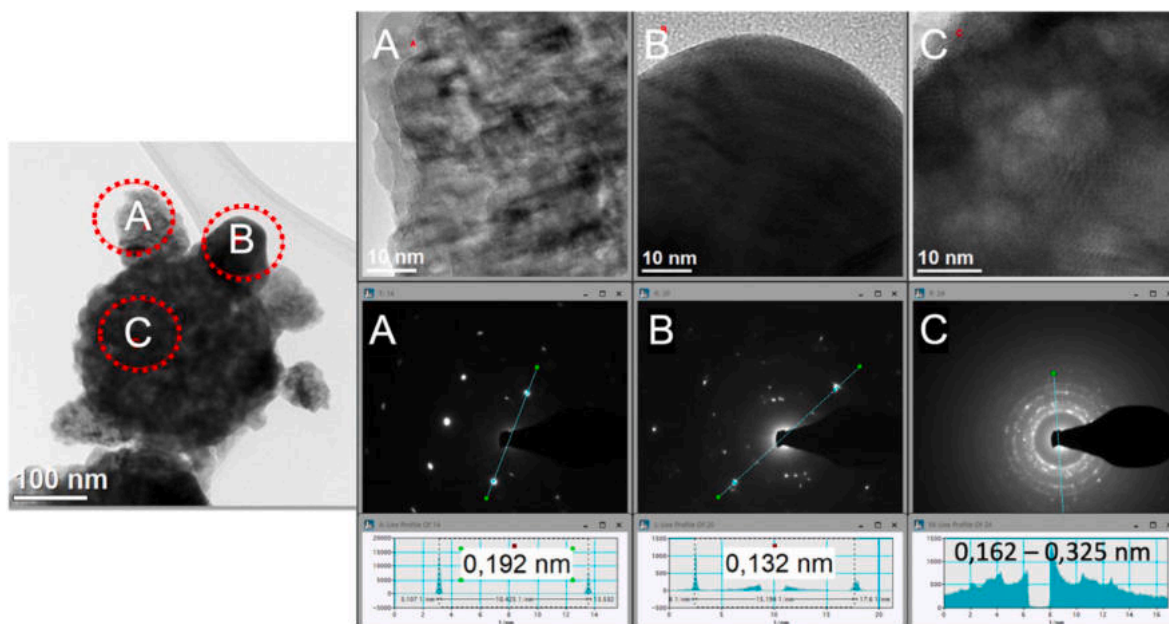


Fig. 8. HRTEM image and FFT patterns (region: A, B, C) of ZnS-Ag-10.

### 3.1. XRD analysis

Fig. 2 shows the X-ray diffraction (XRD) patterns of ZnS and ZnS-Ag Janus-like NPs with different amount of silver nitrate added during synthesis. For ZnS NPs, typical diffraction peaks at  $27.3^\circ$ ,  $28.7^\circ$ ,  $47.8^\circ$  and  $56.8^\circ$  respectively appeal to Ref. [72], (002) [73], and (112) belong to hexagonal form of ZnS, matching with JCPDF 80-0007.

For ZnS-Ag, different peaks appear depending on the amount of  $\text{AgNO}_3$  added during the synthesis. The ZnS-Ag-2 sample, apart from the peaks characteristic for ZnS, has a very small peaks at  $33^\circ$ ,  $39.6^\circ$  and  $42.2^\circ$  which suggest the presence of  $\text{Ag}_2\text{O}$  in the sample [74]. The peak at  $41^\circ$  can be related with presence of  $\text{Ag}_2\text{S}$  [75]. Some of the peaks from silver compounds overlap with the peaks from metallic silver. There is

visible dependency between an amount of silver nitrate added during synthesis and intensity of ZnO and  $\text{Ag}_2\text{S}$  peaks – with an increase of the amount of silver nitrate, intensity increases. In ZnS-Ag-1ml sample (Fig. S1) is not observed any ZnO and silver compounds peaks, probably due to the too low concentration of silver nitrate used in synthesis. Then, on XRD diffractogram of samples with greater amount of silver nitrate, the ZnO and silver compounds peaks begin to appear.

For ZnS-Ag Janus-like NPs with bigger amount of  $\text{AgNO}_3$  added during synthesis (from 4 ml to 10 ml) an increase of the peaks in  $31.9^\circ$  and  $36.4^\circ$ , correspond to Refs. [72,76] planes of ZnO nanoparticles (according to JCPDS 36-1451) and peaks for  $\text{Ag}_2\text{S}$  (JCPDS file no. 14-0072) in  $26^\circ$  and  $34.6^\circ$  can be indexed to (012) and (-121) diffraction planes, respectively. More  $\text{Ag}_2\text{S}$  peaks appear for samples

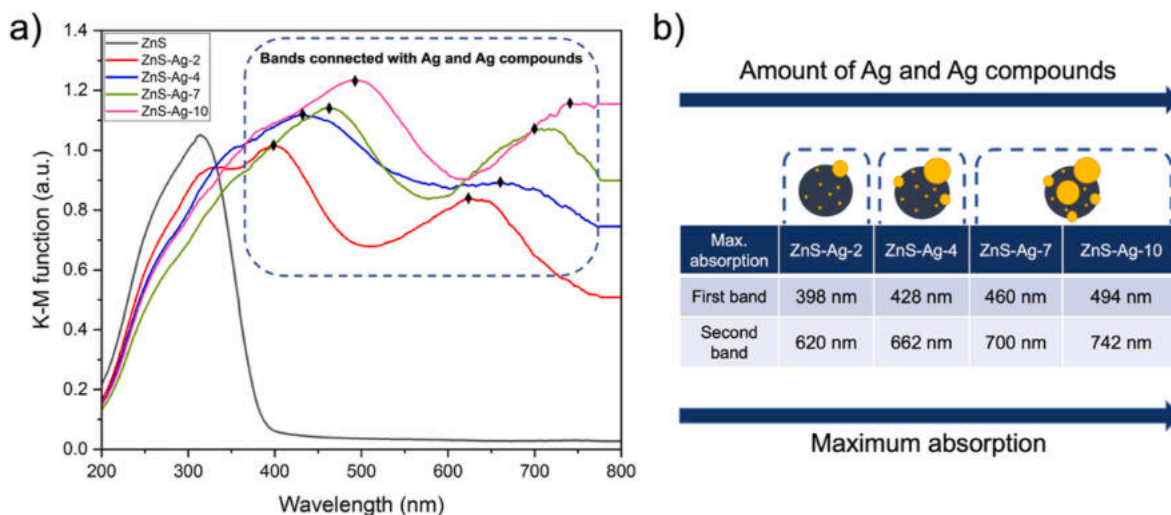


Fig. 9. a) UV-Vis absorption spectra of ZnS and ZnS-Ag samples with marked absorption maxima of bands connected with Ag and Ag compounds, b) details of the maxima absorption of silver and silver compounds bands.

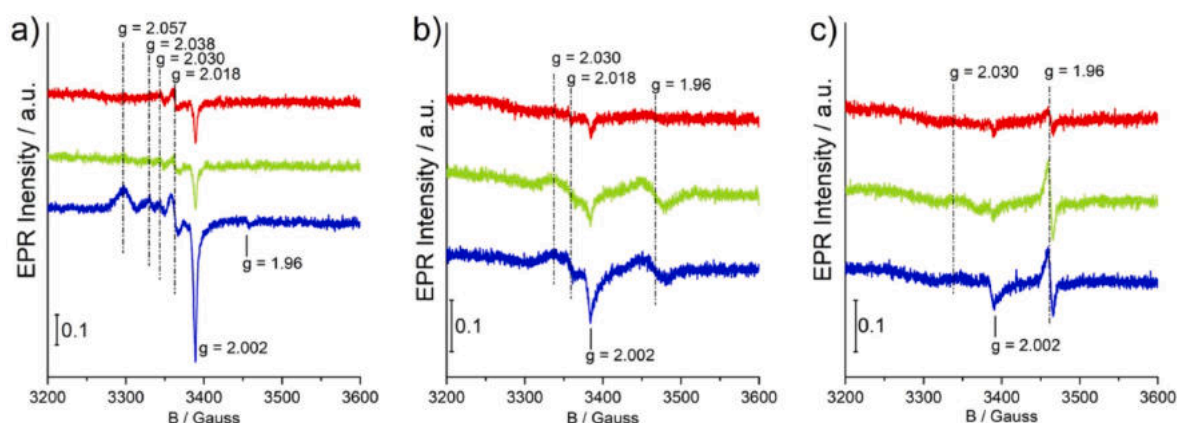


Fig. 10. EPR spectra at 77 K of (a) ZnS, (b) ZnS-Ag-2 and (c) ZnS-Ag-7. Red spectra - before irradiation; green spectra - under VIS radiation; blue spectra - under UV radiation. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

with much more  $\text{AgNO}_3$  added during synthesis (from 7 ml to 10 ml) – these are  $36.8^\circ$ ,  $37.9^\circ$ ,  $40.8^\circ$ ,  $43.6^\circ$ ,  $46.2^\circ$  and  $53.38^\circ$  which can correspond to (121), (–103), (031), (200), (–123) and (22–2) diffraction planes, respectively [77,78]. Some of the peaks from silver compounds overlap with the peaks from metallic silver.

For ZnS-Ag samples created by adding 5 ml (Fig. S1) of  $\text{AgNO}_3$  or more during synthesis, additional ZnO peaks appear (JCPDS file no. 36–1451) –  $62.9^\circ$  and  $68.2^\circ$ , which are indexed as [79] and (200) diffraction planes, respectively [80].

### 3.2. Morphology

The obtained nanostructures of ZnS and ZnS-Ag were observed by SEM and TEM techniques. The ZnS nanoparticles have spherical and rugged shape, what can be seen in Fig. S2a. The average size of these homogeneous nanomaterials is in the range from 171 to 250 nm, but major fraction of particles has size in the range from 186 to 207 nm (Fig. S2b).

The STEM image of the ZnS nanoparticle (Fig. 3a) confirmed the regular, spherical and rough shape of the semiconductor surface. Fig. 3c shows a HRTEM image. The spectrum from EDS analysis (Fig. 3b) displayed the main signals from Zn (1 keV) and S (2.3 and 2.5 keV). The corresponding a high-resolution TEM (HRTEM) image in Fig. 4a shows interplanar distance spacing (d-spacings) of 0.276 nm, which

correspond to the (002) crystal planes of hexagonal face of ZnS, which is consistent with the XRD analysis [81,82].

The shape of obtained ZnS-Ag JNPs was changed with the amount of silver nitrate added during the synthesis, as we can see in Fig. 4a–j. The correlation between amount of silver precursor added during synthesis and morphology of obtained samples was observed. During the synthesis a small amount of silver precursor ( $V_{\text{AgNO}_3} = 1\text{--}3$  ml) was added, snowman structures of JNPs with a small head were obtained. With a larger amount of  $\text{AgNO}_3$  (from 4 to 6 ml), the heads of snowmen were slightly larger, and more of heads began to appear on one ZnS particle. Further increasing the amount of  $\text{AgNO}_3$  (from 7 to 10 ml) multi-headed structures were formed, in which the number of heads increased with the increase of the amount of added  $\text{AgNO}_3$ . The heads formed on ZnS nanoparticles had irregular, polyhedral shapes.

TEM images of ZnS-Ag samples (Fig. 5a–d) confirm the evolution of the shape of Janus-like NPs depending on the amount of  $\text{AgNO}_3$  added during the synthesis. ZnS-Ag-2 shows a snowman structure with a very small head with diameters in the range of 25–50 nm. In the ZnS-Ag-4 sample, the head in the snowman structure is clearly larger with diameters in the range of 80–120 nm. On the other hand, the ZnS-Ag-7 and ZnS-Ag-10 samples, a multi-headed structure is present due to the large number of heads with diameters in the range of 20–120 nm, attached to the ZnS particle.

To precisely determine the composition of individual structure

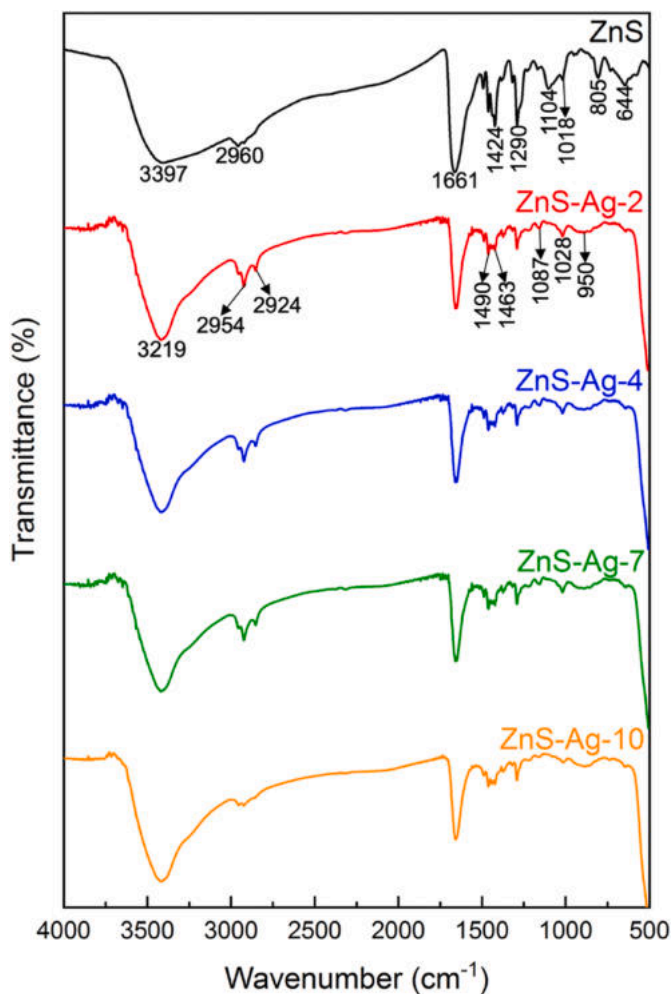


Fig. 11. FTIR spectra of ZnS and ZnS-Ag samples.

elements, additional EDS analysis and mapping were performed for two samples: ZnS-Ag-2 (the most active sample) and ZnS-Ag-10 (sample with the largest amount of AgNO<sub>3</sub> added during the synthesis).

The EDS analysis of the ZnS-Ag-2 sample (Fig. 6a) confirmed the presence of a single small silver head (designated P1) as well as silver and zinc compounds (including Ag<sub>2</sub>S and ZnS) over the entire surface of the large particle (designated P2, P3 and P4). It has been observed that the number and size of heads in the particles increase with the amount of silver precursor added during the synthesis.

Fig. 6b and c shows a ZnS-Ag-2 sample in close-up to accurately determine the individual elements of the structure. The presented TEM and SEM images confirm the Janus structure consisting of a large ZnS particle and a small silver particle (head). The surface of the large ZnS particle is decorated with fine Ag<sub>2</sub>O and Ag<sub>2</sub>S particles.

The chemical compositions and distribution of various elements of the ZnS-Ag-10 sample were confirmed by EDS and elemental mapping analysis, respectively (see Fig. 7a and b).

The STEM-HAADF, energy dispersive X-ray spectrometry (EDS) mapping analysis clearly demonstrates the presence of zinc, sulfur, silver, and oxygen in multi-headed JNPs structures.

The surface of the ZnS particle is decorated with Ag<sub>2</sub>O, Ag<sub>2</sub>S, and ZnO particles, which is consistent with the XRD analysis.

Fig. 8 shows a high-resolution TEM image and their corresponding Fast Fourier Transform (FFT) analysis region. The FFT image indicated crystalline d-spacing of 0,192 nm in area "A" corresponding to (200) crystal planes of ZnO, which is consistent with the XRD analysis. Interplanar distance of 0.132 nm in "B" area correspond to the (311) lattice

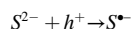
planes of silver. On the other hand, the region "C" are regular lattice fringes with spacings in range 0,162–0,325 nm, which are characteristic of the (002) [72], and [73] faces of ZnS in hexagonal phase [83], and the (121), (−103), (031), (200), (−123) and (22−2) faces of Ag<sub>2</sub>S [84] which is with the in good agreement with XRD results.

### 3.3. Optical properties

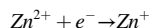
The optical properties of ZnS and ZnS-Ag Janus-like NPs powders were determined by UV-Vis absorption spectroscopy in Kubelka-Munk function, as shown in Fig. 9a and Fig. S3. The absorption spectra of ZnS NPs shows one characteristic band at around 314 nm, what is characteristic for this semiconductor, which is active under the influence of UV irradiation [85]. The presence of peaks in the visible radiation range in ZnS-Ag samples suggest that modification with Ag compounds effectively extend the light-absorption range of ZnS. In ZnS-Ag samples, the spectrum from ZnS is slightly red-shifted and overlaps with spectra from approx. 380 to approx. 500 nm (for ZnS-Ag-2) or 600 nm (for other samples). These peaks are from the interaction between ZnO and silver compounds, caused by silver localized surface plasmon resonance (LSPR) [86]. The second band (from approx. 500 nm (for ZnS-Ag-2) or 590 nm (for other samples) to approx. 760 nm) may be related to interactions between silver compounds and ZnS [87]. There is a visible relationship between the size of the silver nanoparticle in the structure and the maximum absorption of individual bands (Fig. 9b) - as the size of the silver particle increases, the maximum absorption of the bands associated with silver and silver compounds moves towards the infrared. This is consistent with the phenomenon of LSPR of silver nanoparticles of various sizes and shapes [88,89].

### 3.4. EPR analysis

Fig. 10 shows the EPR spectra of chosen samples recorded in dark, under UV and VIS radiation. ZnS sample (Fig. 10a) shows characteristic signals at  $g \geq g_e$  (left hand side of the spectrum, while  $g_e = 2.0023$  is the free electron  $g$  value). Signals at  $g$  values higher than  $g_e$  come from non-metal radicals and in this case indicate the presence of sulfur centered paramagnetic defects [90,91]. No significant changes are observed upon visible light irradiation (green curve) while, under UV light irradiation (blue curve) new features show up. Under UV light photogenerated holes ( $h^+$ ) and electrons ( $e^-$ ) are generated and can be trapped by the ZnS lattice. The most significant change occurs in the range  $g = 2.060$ – $2.002$  and correspond to a sulfur center radical ( $S^{\bullet-}$ ), which is formed in reaction:

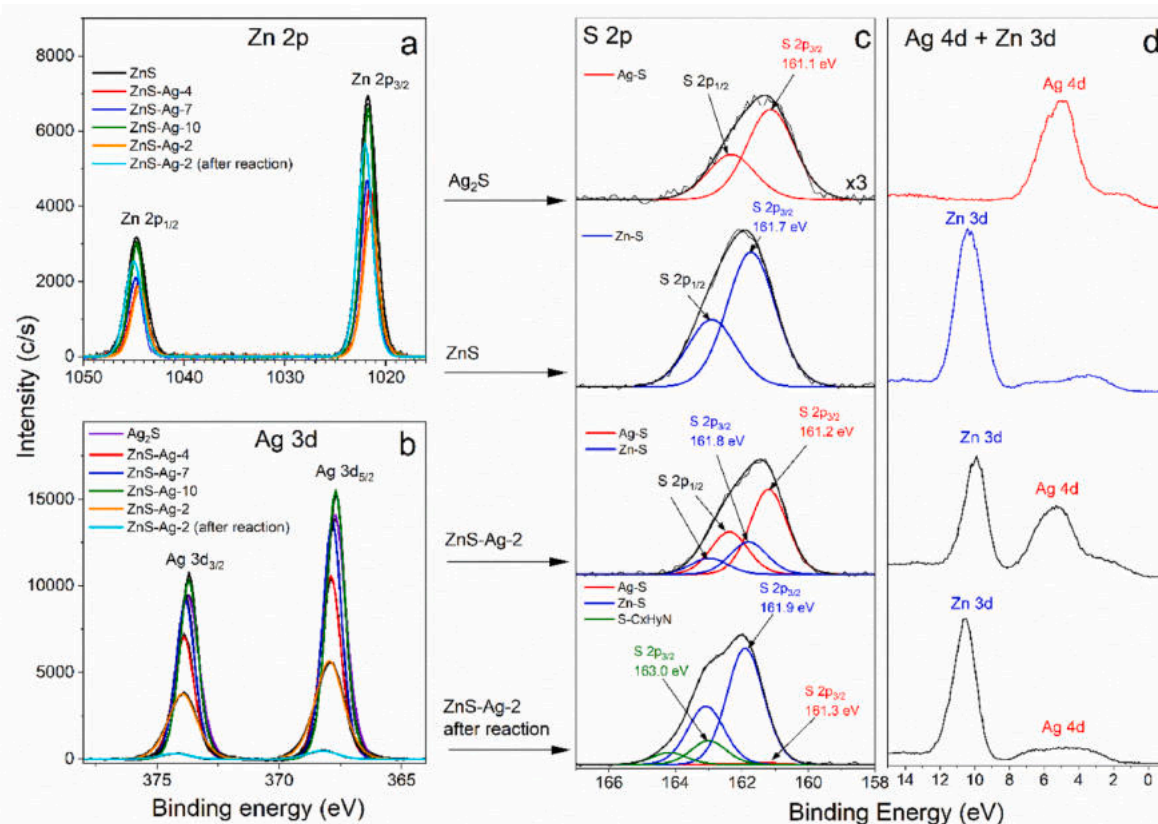


Under UV irradiation a weak signal centered at  $g = 1.96$  is also detected. Such a signal is the evidence of trapped electrons in the form of  $Zn^+$  center as occurs in the case of ZnO according to the following reaction [92,93].



In ZnS-Ag-2 and ZnS-Ag-7 (Fig. 10b and c), upon irradiation a similar behavior is observed. Again, both the spectroscopic features due to trapped holes and trapped electrons can be observed, mainly in the ZnS-Ag-2 sample. In these two samples however, the visible light is enough to generate the charge separation.

Even though in the two samples ZnS-Ag-2 and ZnS-Ag-7 the trapping sites show some differences from the case of the ZnS one, as pointed out by the variability in  $g$  factor, the above results confirm that ZnS sample is inactive under VIS radiation (spectra in dark and under VIS radiation are almost the same) but is photoactive under UV light as expected. ZnS-Ag-2 and ZnS-Ag-7 are instead active under UV and VIS irradiation.



**Fig. 12.** The XPS spectra for ZnS, Ag<sub>2</sub>S and ZnS–Ag Janus-like NPs. (a) Zn2p, (b) Ag3d, (c) S2p and (d) Ag4d + Zn3d. In addition the corresponding spectra for selected ZnS–Ag-2 sample taken before and after hydrogen generation reaction are compared.

**Table 2**

Elemental content in the surface layer of bare ZnS, Ag<sub>2</sub>S and ZnS composites modified by various amount of Ag, evaluated by XPS.

Sample label	Elemental composition (atomic %.)						Ag/Zn	S/(Zn + Ag)	O/(Zn + Ag)
	Zn	S	Ag	O	C	N			
ZnS	27.12	34.49	0	7.15	28.16	3.08	0	1.27	0.26
ZnS–Ag-2	14.91	25.96	13.09	8.53	33.69	3.82	0.88	0.93	0.30
ZnS–Ag-2 after reaction	21.67	30.30	1.12	4.30	41.59	1.02	0.05	1.33	0.19
ZnS–Ag-4	13.64	19.26	15.19	15.36	32.67	3.87	1.11	0.67	0.53
ZnS–Ag-7	13.77	11.21	17.23	19.93	34.75	3.10	1.25	0.36	0.64
ZnS–Ag-10	16.48	9.62	16.58	22.38	32.05	2.89	1.01	0.29	0.68
Ag <sub>2</sub> S	0	10.77	18.08	0.33	70.82	0	–	0.60	0.02

### 3.5. FTIR

Infrared spectra of synthesized ZnS and ZnS–Ag nanoparticles are given in Fig. 11 and Fig. S6. The obtained results indicate that minor changes in the composition of the ZnS semiconductor occur during the synthesis of ZnS–Ag. The most significant is the disappearance of peak characteristic for ZnS band [94,95] – the peak observed at 644 cm<sup>-1</sup> in ZnS sample is absent in ZnS–Ag spectra). Weak bands observed at 1018 cm<sup>-1</sup> and 805 cm<sup>-1</sup> in ZnS sample and 1028 cm<sup>-1</sup> and 950 cm<sup>-1</sup> in ZnS–Ag samples, can indicate the presence of sulfide ions in the crystal and the resonance interaction between their vibrational modes [96,97]. The peak at 1424 cm<sup>-1</sup> in ZnS sample can be attributed to –C–H vibrations [98], which is shifted to 1463 cm<sup>-1</sup> and 1490 cm<sup>-1</sup> in the case of ZnS–Ag. The band at 1661 cm<sup>-1</sup> reveal the C=O stretching vibrations [98]. Peaks observed at 1290 cm<sup>-1</sup> and 1104 cm<sup>-1</sup> (or 1087 cm<sup>-1</sup> in case of ZnS–Ag) can be assigned to the C–N vibrations in the amine or aliphatic groups, respectively [99,100]. Dip at 2960 cm<sup>-1</sup> (2954 cm<sup>-1</sup> and 2924 cm<sup>-1</sup> in case of ZnS–Ag) is due to CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub> vibrational mode [96,98]. The broad absorption band centered at 3397 cm<sup>-1</sup> (in case of ZnS) or

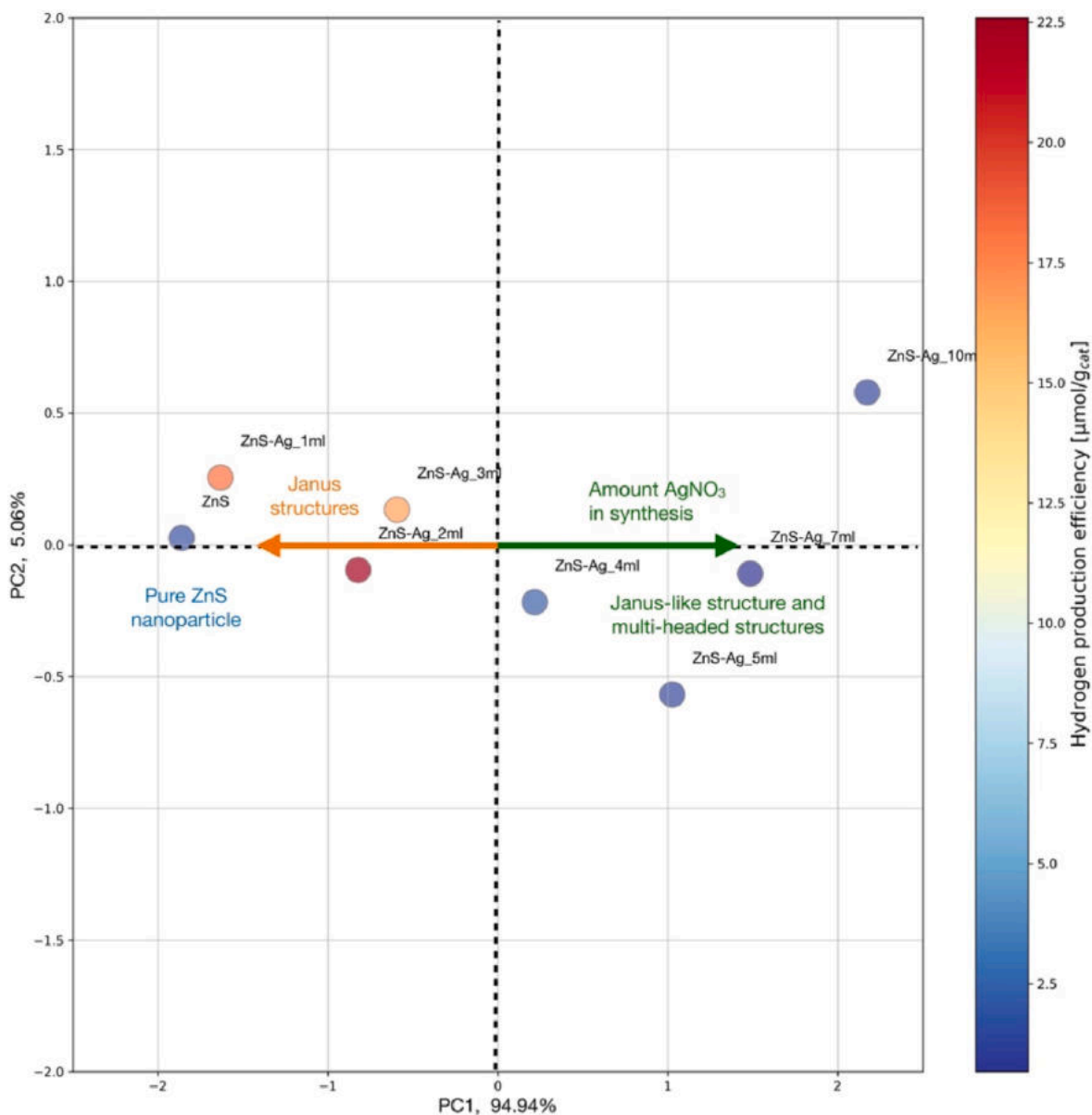
3219 cm<sup>-1</sup> (in case of ZnS–Ag) are due to the O–H stretching of H<sub>2</sub>O adsorbed on the surface of the particles [98].

### 3.6. XPS analysis

Fig. 12 shows the high resolution (HR) XPS spectra for ZnS, Ag<sub>2</sub>S and ZnS–Ag Janus-like NPs. The surface elemental composition evaluated by XPS analysis is summarized in Table 2.

The HR XPS spectra recorded on ZnS, Ag<sub>2</sub>S and ZnS composites modified by various amount of Ag, identified all elements originated from these composites (Fig. 12). The Zn 2p<sub>3/2</sub>, Ag 3d<sub>5/2</sub> and S 2p<sub>3/2</sub> peaks (BE of 1021.8 ± 0.2, 367.9 ± 0.2 and 161.1 ± 0.3 eV, respectively) identify well the oxidation states of Zn<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup> and S<sup>2-</sup> in these composites [72,76,101–103].

The S2p spectrum of the ZnS–Ag-2 sample, which exhibited the highest efficiency in photocatalytic hydrogen generation process, consists of two states representing by S2p<sub>3/2</sub>–S2p<sub>1/2</sub> doublets separated by 1.18 eV [101]. The S2p<sub>3/2</sub> components positioned at 161.1 and 161.8 eV, indicate coexistence of sulfur species originated from Ag<sub>2</sub>S and ZnS,



**Fig. 13.** Line map from the first two principal components (PC1 and PC2), performed for Janus, Janus-like and multi-headed structures, obtained with various amounts of 25 mM  $\text{AgNO}_3$ .

respectively (Fig. 12c). The presence of  $\text{Ag}^+$  species in the ZnS-Ag-2 sample confirm the successful synthesis of ZnS-Ag Janus-like NPs. The inspection of elemental surface composition for samples created by adding 2, 4, 7 and 10 ml of  $\text{AgNO}_3$  reveal corresponding increase of the amount of silver and oxygen and decrease of sulfur (see data collected in Table 2). That can implicate the formation of Ag and Zn oxides surface species for ZnS-Ag Janus-like NPs with increasing content of Ag. However, the absence of sulfate-related peak of S 2p (at about 168 eV) suggests that ZnS and  $\text{Ag}_2\text{S}$  nanoparticles are chemically stable without oxidation. It was also interesting to compare the chemical composition of the most active sample (ZnS-Ag-2) before and after photocatalytic hydrogen generation reaction. The XPS data presented in Table 2 and Fig. 12 revealed the total rearrangement of the surface chemical composition of this sample after reaction. The total amount of silver and oxygen becomes much lower and carbon, zinc and sulfur amount much higher as a result of this process. The chemical character of the S2p and Ag4d + Zn3d spectra recorded after reaction (Fig. 12a and b) clearly indicate decomposition of the Ag-S fraction. This is also confirmed by low atomic ratio Ag/Zn (0.05) and relatively high ratio S/(Zn + Ag),

close to that, evaluated for ZnS composite (Table 2).

Additionally, the amount of silver incorporated into Janus-like NPs structure was verified by ICP-MS analysis and equaled 21.5, 32.4 and 37.8 % for ZnS-Ag-4, ZnS-Ag-7 and ZnS-Ag-10, respectively. It was observed that the metal content increased with increasing amount of silver precursor added during synthesis.

### 3.7. PCA analysis

To investigate the effect of Janus-like ZnS-Ag nanoparticles structure on activity in photocatalytic hydrogen generation under visible radiation the Principal Component Analysis (PCA) was conducted. Thus, in the first step, we explored the distribution of the ZnS-Ag nanoparticles in the space of their structural descriptors with PCA. First two principal components (PC1 and PC2) explained together 100 % of the total variance in the samples (Table 1).

Fig. 13 provides a visual representation of the PCA results. The structures are grouped along with the first principal component (PC1). The first principal component (PC1) is related to the amount of  $\text{AgNO}_3$ ,

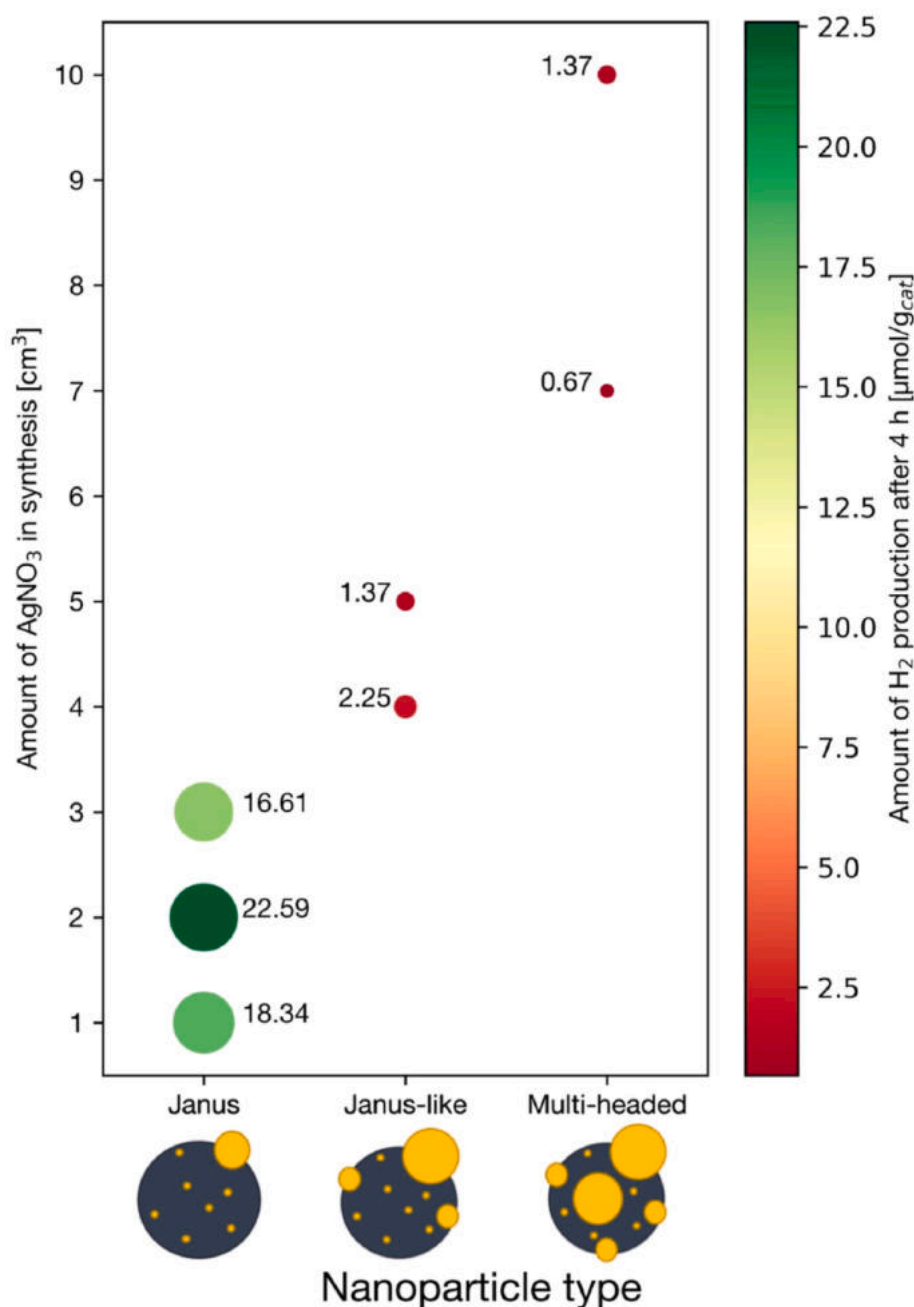


Fig. 14. Comparison of different types (Janus, Janus-like, multi-headed) nanoparticles in hydrogen production reaction.

and structure type (Fig. 13 and Fig. S4). As it is shown on Fig. 13 the most active samples, in terms of hydrogen production efficiency, are those that utilized between 1 and 3 ml of 25 mM AgNO<sub>3</sub> during the synthesis process. All of these highly efficient structures were identified and characterized as Janus structures through Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) analyses. Conversely, it was found that the nanoparticles exhibiting Janus-like structures and multi-headed structures demonstrated lower efficiency in the hydrogen production reaction. This suggests that the specific structural features of these nanoparticles may be less conducive to the efficient production of hydrogen when compared to their Janus structure counterparts.

Fig. 14, as depicted below, illustrates the efficiency of hydrogen production reactions for each synthesized nanoparticle. The efficiency is presented as a dependence of the amount of silver nitrate (AgNO<sub>3</sub>) employed in the synthesis process, which subsequently influences the

type of nanoparticle formed. In the plot, both the size and color of each datapoint represent the efficiency of the hydrogen production reaction, with the color bar indicating the scale of hydrogen production efficiency after a 4-h reaction period.

Upon examining the plot, it becomes evident that the Janus nanoparticles exhibit superior performance and efficiency in hydrogen production compared to other nanoparticle types, such as Janus-like and multi-headed NPs. This observation underscores the critical role that the nanoparticle structure and the amount of AgNO<sub>3</sub> used in the synthesis play in determining the overall efficiency of hydrogen production reactions.

#### 4. Photocatalytic performance

The ZnS and chosen ZnS–Ag samples were applied as photocatalysts in hydrogen generation reaction in the presence of Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>

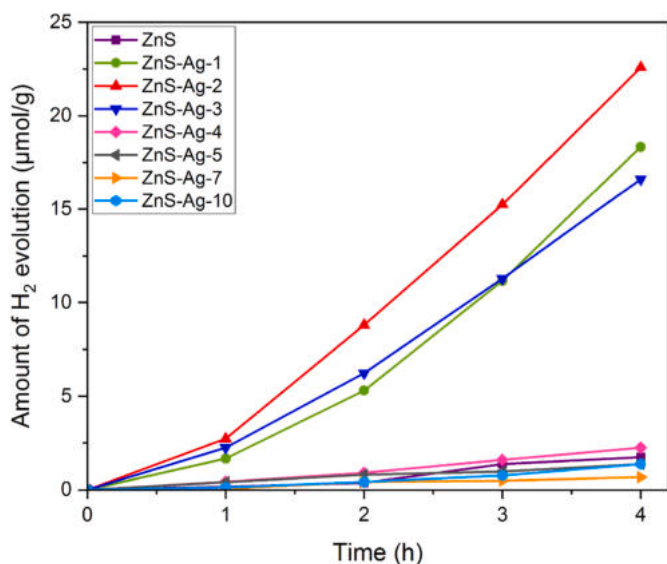


Fig. 15. Photocatalytic hydrogen evolution performance of different samples under visible light irradiation.

aqueous solution under visible light irradiation (Fig. 15 and Table S1). Three samples with the smallest amount of  $\text{AgNO}_3$  added during the synthesis (ZnS-Ag-1, ZnS-Ag-2, and ZnS-Ag-3) were distinguished by significantly higher photoactivity than the remaining samples. The highest activity was shown by the ZnS-Ag-2 sample, which after 4 h of reaction achieved  $22.59 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  of hydrogen generation. This result is approx. 13 times higher than that of pure ZnS, which reached  $1.73 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  of hydrogen generation after the same reaction time. The lowest photocatalytic activity was shown by the ZnS-Ag-7 sample, which reached  $0.67 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  of hydrogen generation after 4 h of reaction.

It can be noticed that the ZnS-Ag samples with more than 3 ml of  $\text{AgNO}_3$  added during the synthesis show drastically lower photocatalytic activity compared to the samples with a small amount of  $\text{AgNO}_3$  added during the synthesis. These three the most active samples have the most similar shape to snowman JNPs. With more  $\text{AgNO}_3$  added during the synthesis, the ZnS-Ag particles began to form a multi-headed structure, and the photocatalytic activity of these samples decreased significantly.

The most active sample (ZnS-Ag-2) was tested for photostability by running a photocatalytic hydrogen reaction four times (Fig. 16a). Interestingly, with each subsequent run, the amount of hydrogen

generated during the reaction increased, reaching  $40.65 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  at the end of the last run. After photocatalysis process, the ZnS-Ag-2 sample was collected for postreaction characterization. Based on the XRD (Fig. S1), SEM (Fig. S5a), TEM (Fig. S5b) and XPS results (Table 2), it can be concluded that the chemical and physical nature of the photocatalyst changed quite drastically. The sample partially decomposed, as evidenced by the loss of the snowman shape and a change in the composition of the sample. A significant decrease in the amount of silver (from 13.09 atomic % to 1.12 atomic %) and oxygen (from 8.53 atomic % to 4.30 atomic %) was observed, as well as an increase in the amount of zinc (from 14.91 atomic % to 21.67 atomic %), sulfur (from 25.96 atomic % to 30.30 atomic %) and carbon (from 33.69 atomic % to 41.59 atomic %). In the XRD plot of the checked sample, peaks were detected that may come from the used sacrificial reagents ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{S}$ ).

The sample with the highest photocatalytic activity (ZnS-Ag-2) was also selected to study the effect of monochromatic light length on the amount of generated hydrogen after 4 h of photocatalytic reaction (Fig. 16b). The sample had the highest photoactivity ( $14.88 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) in 400 nm which corresponds to light in the UV range. For 380 nm and wavelengths longer than 400 nm, the amount of generated hydrogen decreased significantly. However, due to the fact that the photocatalytic hydrogen generation reaction was carried out in Vis light ( $\lambda < 420 \text{ nm}$ ), the highest amount of hydrogen was obtained by irradiation with a wavelength of 420 and 440 nm. The absorption wavelength range from 500 to 750 nm is not responsible for the negligible amount of hydrogen produced, and therefore it is not a key area in terms of the photoactivity of the tested sample.

Based on the physicochemical studies of the surface and literature values of energy levels [79,104,105], a mechanism of photocatalytic hydrogen generation under the influence of visible light was proposed for two types of Janus-type particles (see Fig. 17). Since the natural frequency of plasmonic metal nanoparticles depends strongly on their composition, size and morphology, the resonant light frequency may vary significantly for different types of plasmonic metal nanoparticles, which makes it is possible to tailor the LSPR response of plasmonic metal nanoparticles so that they could interact efficiently with the solar light. In this context the LSPR effect could be contribute to the improvement of the photocatalytic in the visible light region [106]. In essence, proposed mechanism describe pathway by which energy transfer takes place from plasmonic metal nanoparticles to semiconductors.

In the first pathway, the energy of the incident light wave is absorbed by the silver NPs due to LSPR followed by an increase in the electric field and, consequently, the particle is in an excited oscillatory state, resulting in the formation generation of hot electrons, which can subsequently be transferred to the  $\text{Ag}_2\text{O}$  and  $\text{Ag}_2\text{S}$  (Fig. 17a) or to  $\text{Ag}_2\text{S}$  (Fig. 17b).

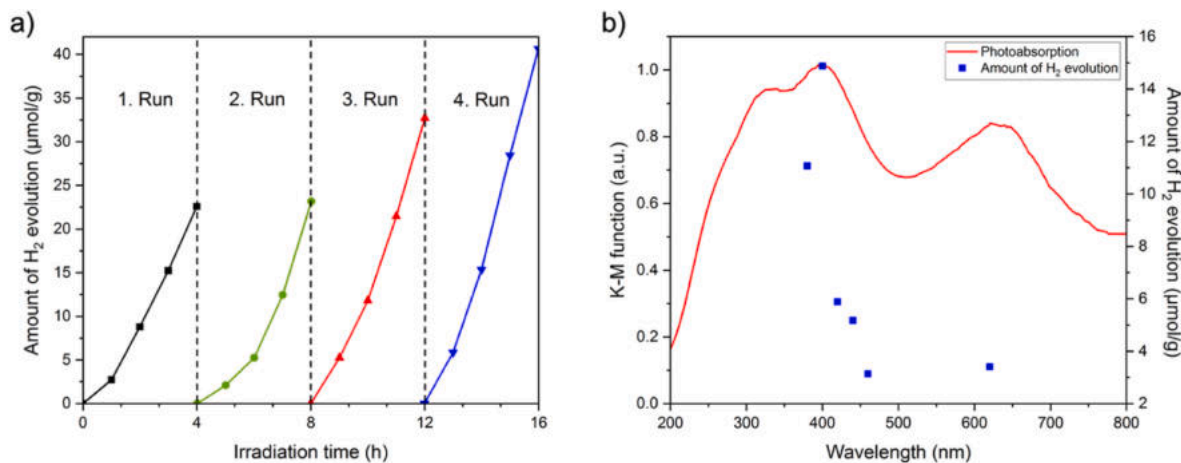
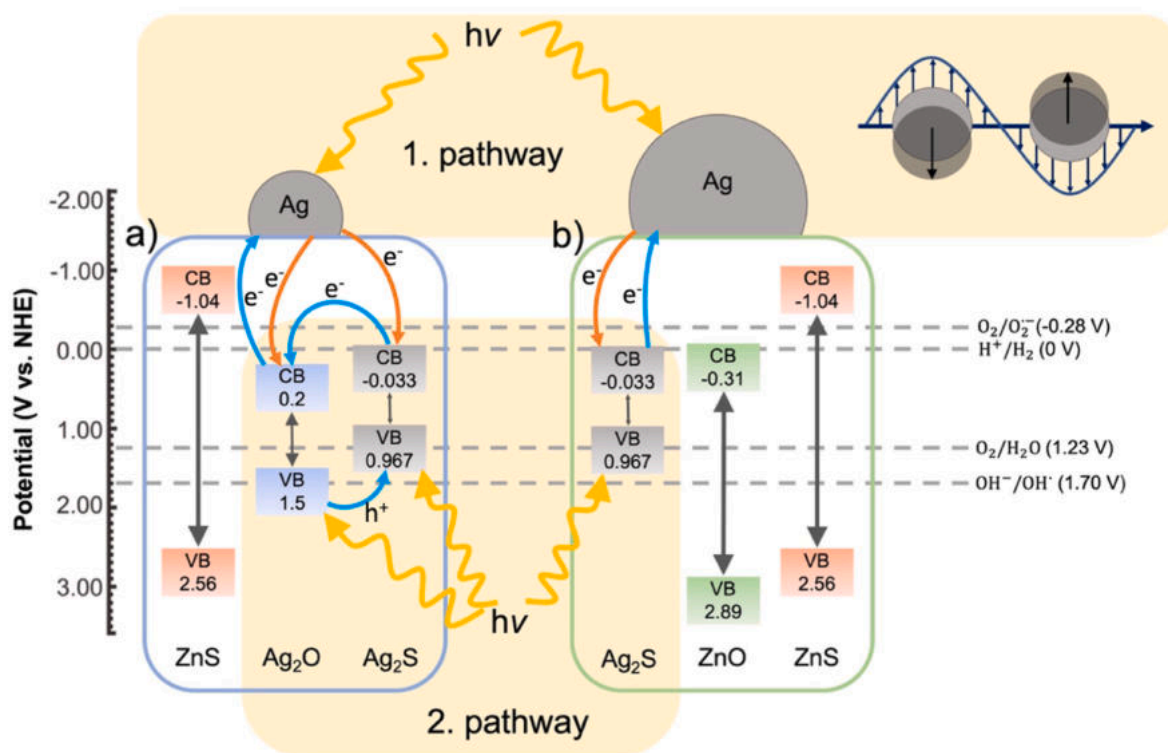


Fig. 16. a) Stability of the most active sample (ZnS-Ag-2) in four cycles of hydrogen generation reaction, b) photocatalytic hydrogen evolution performance depended on different wavelength of monochromatic light for the most active sample.



**Fig. 17.** Energy band schematic diagrams of a) the most active JNPs samples (ZnS–Ag-1, ZnS–Ag-2, ZnS–Ag-3) and b) weak active JNPs samples (ZnS–Ag-(4–10)). The yellow arrows indicate possible places of absorption of visible radiation by the sample. Orange arrows indicate the possible direction of transition of photo-generated electrons in the case of the first reaction path. Blue arrows indicate the possible direction of transition of photogenerated electrons and holes in the case of the second reaction path. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

Therefore, it can be inferred that  $\text{Ag}_2\text{S}$  for is the place where hydrogen reduction occurs for both cases. Here it is worth emphasizing that for efficient generation of hot electrons, plasmonic metal nanoparticles first need to absorb light efficiently. Absorption and scattering are the two competing processes, and the ratio of their contribution depends highly on the size of plasmonic metal nanoparticles. Absorption is the dominant process when the size of plasmonic metal nanoparticles is small with range 25–50 nm (Fig. 17a), while scattering becomes the dominant process when the size of plasmonic metal nanoparticles its larger with range 20–120 nm (see Fig. 17b). In this context, these small silver particles in Janus-like structure are more beneficial from hydrogen generation efficiency point of view. In the second pathway it is possible that during the visible light irradiation  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  and  $\text{Ag}_2\text{S}$  are photoexcited and produce photogenerated electron ( $e^-$ ) and holes ( $h^+$ ) for samples with smaller (Fig. 17a) and higher size (Fig. 17b) of silver,

respectively. In the sample case with the smaller size of silver particles the photogenerated electrons on the  $\text{Ag}_2\text{S}$  surface migrate to lower CB potential of  $\text{Ag}_2\text{O}$  and are captured by active sites of  $\text{Ag}_2\text{S}$ – $\text{AgO}$ – $\text{Ag}$  where  $\text{Ag}$  nanoparticles acting as an electron sink for  $\text{H}_2$  generation by capturing the photogenerated electrons and impede the recombination. Whereas, photogenerated holes in  $\text{Ag}_2\text{O}$  are captured by the VB of  $\text{Ag}_2\text{S}$  that results in inhibition of recombination of holes and electrons on  $\text{Ag}_2\text{O}$  and the holes on  $\text{Ag}_2\text{S}$  surface are scavenged by  $\text{SO}_3^{2-}$  and  $\text{S}^{2-}$  ions to form  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{S}^{2-}$ , respectively. On the other hand, for sample with bigger size of silver particles the photogenerated electrons on the  $\text{Ag}_2\text{S}$  surface migrated to silver particles. Therefore, it can be inferred that silver particles are the place where hydrogen reduction occurs.

The application of ZnS-based photocatalysts is wide, which can be seen from the selected examples presented in Table 3. These photocatalysts are used in the degradation of organic molecules,  $\text{CO}_2$  and  $\text{Cr}^{6+}$

**Table 3**  
Comparison of different composites based on ZnS in photocatalytic reactions.

Photocatalyst	Type of photocatalytic reaction	Type of radiation	Reaction efficiency	Ref.
Sr-doped ZnS	Degradation of methyl orange	UV	Degradation rate: 75 % in 60 min	[3]
Mn-doped ZnS microspheres	$\text{H}_2$ generation $\text{Cr}^{6+}$ reduction	VIS VIS	$\text{H}_2$ evolution rate: $21.1 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ Photoreduction rate: 90 % in 20 min	[51]
Ag–ZnS quantum dots	Degradation of Strychnine	UV	Degradation rate: 92.8 % in 60 min	[52]
Ni-doped ZnS	Reduction of $\text{CO}_2$ in methyl formate	UV	Methyl formate evolution rate: $121.4 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	[10]
Bi-doped ZnS hollow spheres	$\text{H}_2$ generation	UV VIS	$\text{H}_2$ evolution rate: $1030 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ $\text{H}_2$ evolution rate: $134 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	[109]
Cu-doped ZnS microspheres	$\text{H}_2$ generation	VIS	$\text{H}_2$ evolution rate: $973.1 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	[50]
Pr-doped ZnS nanomaterials	Reduction of Reactive Blue 19	VIS	Degradation rate: 86.64 % in 120 min	[4]
$\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}/\text{ZnS}$	$\text{H}_2$ generation $\text{Cr}^{6+}$ reduction	UV-VIS	$\text{H}_2$ evolution rate: $372.3 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ Degradation rate: 70 % in 150 min	[110]
ZnO/ZnS nanobranches decorated with $\text{Cu}(\text{OH})_2$ clusters	$\text{H}_2$ generation	VIS	$\text{H}_2$ evolution rate: $1350 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	[111]
Nitrogen-doped graphene-ZnS composite	$\text{H}_2$ generation	VIS	$\text{H}_2$ evolution rate: $1755.7 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	[73]
$\text{CuS}/\text{ZnS}$ hexagonal plates	$\text{H}_2$ generation	VIS	$\text{H}_2$ evolution rate: $1233.5 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	[47]
$\text{CdS}/\text{ZnS}$ heterostructure nanocomposite	$\text{H}_2$ generation	VIS	$\text{H}_2$ evolution rate: $830.95 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	[48]

reduction and in photocatalytic hydrogen generation. According to the literature, most ZnS-based photocatalysts are used in reactions carried out under the influence of UV radiation due to the wide energy gap of ZnS – these are for instance Sr-doped ZnS, Ag–ZnS quantum dots, Ni-doped ZnS and  $\text{YF}_3\text{:Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}/\text{ZnS}$ . Appropriate modification of the semiconductor surface can make the composite sensitive to visible light, which is one of the current challenges of scientists working in the field of photocatalysis. Among the ZnS-based photocatalysts operating under the influence of Vis radiation, the following can be distinguished: Mn-doped ZnS microspheres, Cu-doped ZnS microspheres, ZnO/ZnS nanobranched decorated with  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  clusters, Nitrogen-doped graphene-ZnS composite,  $\text{CuS}/\text{ZnS}$  hexagonal plates and  $\text{CdS}/\text{ZnS}$  heterostructure nanocomposite. These structures are used in the process of photocatalytic hydrogen generation, and the reaction efficiency with their participation ranges from  $21.1 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  (for Mn-doped ZnS microspheres) to  $1755.7 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  (for nitrogen-doped graphene-ZnS composite). However, none of the listed composites are Janus structures. The creation of Janus-type nanoparticles based on ZnS may allow for precisely-tuned particle symmetry, which will result in high photocatalytic activity in semiconductor-semiconductor and metal-semiconductor systems [107,108].

## 5. Conclusions

In summary, Janus-like nanoparticles based on ZnS–Ag were successfully obtained by two steps synthesis involving hydrothermal method and growth of one particle from the surface of another. With the increasing amount of silver precursor ( $\text{AgNO}_3$ ) added during the second stage of the synthesis, the resulting structures differed in shape and photoactivity under the influence of VIS radiation. A small amount of  $\text{AgNO}_3$  (from 1 to 3 ml) caused the formation of a small head in the snowman structure. Larger amounts (from 4 to 10 ml) resulted in a gradual increase in the number of heads, until the formation of multi-headed structures. The highest photocatalytic activity in the reaction of photocatalytic hydrogen generation was characterized by the ZnS–Ag-2 sample with the efficiency of hydrogen production after 4 h  $22.59 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cat}^{-1}$ . Therefore, further research on the modification of the ZnS–Ag structure towards Janus-type nanoparticles is proposed. The results of PCA analysis highlight the importance of considering the amount of  $\text{AgNO}_3$  used in the synthesis process and the compound class, as well as the impact of the specific structural features on hydrogen production efficiency. The findings underscore the significance of optimizing synthesis parameters and structural characteristics in order to enhance the performance of nanoparticles in hydrogen production reactions.

## Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## Acknowledgement

This research was financially supported by National Science Centre, Poland (Grant No. 2022/06/X/ST4/00176).

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.336>.

## References

- [1] Fang X, Wu L, Hu L. ZnS nanostructure arrays: a developing material star. *Adv Mater* 2011;23:585–98.

- [2] Fang X, et al. ZnS nanostructures: from synthesis to applications. *Prog Mater Sci* 2011;56:175–287.
- [3] Boulkroune R, et al. Hydrothermal synthesis of strontium-doped ZnS nanoparticles: structural, electronic and photocatalytic investigations. *Bull Mater Sci* 2019;42.
- [4] Hanifepour Y, et al. Praseodymium-doped ZnS nanomaterials: hydrothermal synthesis and characterization with enhanced visible light photocatalytic activity. *J Ind Eng Chem* 2016;34:41–50.
- [5] Ramki K, et al. Rapid degradation of organic dyes under sunlight using tin-doped ZnS nanoparticles. *J Mater Sci Mater Electron* 2020;31:8750–60.
- [6] Salima M, et al. Sunlight-assisted photocatalytic degradation of tarrazine in the presence of Mg doped ZnS nanocatalysts. *Solid State Sci* 2023;143:107260.
- [7] Derikvandi H, Nezamzadeh-Ejehieh A. An effective wastewater treatment based on sunlight photodegradation by  $\text{SnS}_2\text{-ZnS}/\text{clinoptilolite}$  composite. *Solid State Sci* 2020;101:106127.
- [8] Pathania D, Kumari M, Gupta VK. Fabrication of ZnS–cellulose nanocomposite for drug delivery, antibacterial and photocatalytic activity. *Mater Des* 2015;87:1056–64.
- [9] Sacco O, Vaiano V, Sannino D, Picca R, Cioffi N. Ag modified ZnS for photocatalytic water pollutants degradation: influence of metal loading and preparation method. *J Colloid Interface Sci* 2019;537:671–81.
- [10] Chen J, Xin F, Qin S, Yin X. Photocatalytically reducing  $\text{CO}_2$  to methyl formate in methanol over ZnS and Ni-doped ZnS photocatalysts. *Chem Eng J* 2013;230:506–12.
- [11] Zhou R, Guzman MI.  $\text{CO}_2$  reduction under periodic illumination of ZnS. *J Phys Chem C* 2014;118:11649–56.
- [12] Zhao Y, et al. Fabrication of size-controlled hierarchical ZnS@  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  heterostructured cages for enhanced gas-phase  $\text{CO}_2$  photoreduction. *J Colloid Interface Sci* 2022;605:253–62.
- [13] Meng Y, et al. A review on ZnS-based photocatalysts for  $\text{CO}_2$  reduction in all-inorganic aqueous medium. *Nanoscale* 2022.
- [14] Zhang K, Guo L. Metal sulphide semiconductors for photocatalytic hydrogen production. *Catal Sci Technol* 2013;3:1672–90.
- [15] Bak D, Kim JH. Oxidation driven ZnS Core-ZnO shell photocatalysts under controlled oxygen atmosphere for improved photocatalytic solar water splitting. *J Power Sources* 2018;389:70–6.
- [16] Tian S, et al. ZnS/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  heterojunction with Zn-vacancy for efficient hydrogen evolution in water splitting driven by visible light. *Catal Commun* 2022;164:106422.
- [17] Wang W, et al. Photocatalytic hydrogen evolution from water splitting using core-shell structured Cu/ZnS/COF composites. *Nanomaterials* 2021;11:3380.
- [18] He K. ZnO/ZnS/CdS three-phase composite photocatalyst with a flower cluster structure: research on its preparation and photocatalytic activity hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2024;51:30–40.
- [19] Jayan G, Elias L, Anil A, Bhagya TC, Shibli SMA. Step-by-step tuning of morphology and band gap of ZnS/MoS<sub>2</sub> photocatalyst for enhanced visible light to hydrogen fuel conversion. *Int J Hydrogen Energy* 2024;51:1375–86.
- [20] Li M, et al. Decorating ZnS by  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  to fabricate hybrid photocatalyst  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{ZnS}$  for high photocatalytic hydrogen generation performance. *Mater Lett* 2023;334:133757.
- [21] Xiao B, et al. Insights into the interaction effect of CuSA-ZnS for enhancing the photocatalytic hydrogen evolution. *ACS Catal* 2023;13:12904–16.
- [22] Lange T, et al. Zinc sulfide for photocatalysis: white angel or black sheep? *Prog Mater Sci* 2022;124:100865.
- [23] Jiang C, Zhang W, Zou G, Yu W, Qian Y. Hydrothermal synthesis and characterization of ZnS microspheres and hollow nanospheres. *Mater Chem Phys* 2007;103:24–7.
- [24] Yue G, et al. Hydrothermal synthesis of single-crystal ZnS nanowires. *Appl Phys A* 2006;84:409–12.
- [25] Salavati-Niasari M, Davar F, Mazaheri M. Synthesis and characterization of ZnS nanoclusters via hydrothermal processing from [bis (salicylidene) zinc (II)]. *J Alloys Compd* 2009;470:502–6.
- [26] Zhao J, Zhang H. Hydrothermal synthesis and characterization of ZnS hierarchical microspheres. *Superlattice Microst* 2012;51:663–7.
- [27] Jubeer EM, et al. Defect engineering for enhanced optical and photocatalytic properties of ZnS nanoparticles synthesized by hydrothermal method. *Sci Rep* 2023;13:16820.
- [28] Hu Z, Li L, Zhou X, Fu X, Gu G. Solvothermal synthesis of hollow ZnS spheres. *J Colloid Interface Sci* 2006;294:328–33.
- [29] Zhang YC, Wang GY, Hu XY, Chen WW. Solvothermal synthesis of uniform hexagonal-phase ZnS nanorods using a single-source molecular precursor. *Mater Res Bull* 2006;41:1817–24.
- [30] Wang H, Chen Z, Cheng Q, Yuan L. Solvothermal synthesis and optical properties of single-crystal ZnS nanorods. *J Alloys Compd* 2009;478:872–5.
- [31] Chai L, et al. Solvothermal synthesis of wurtzite ZnS complex spheres with high hierarchy. *Mater Lett* 2014;120:26–9.
- [32] Iranmanesh P, Saeednia S, Nourzpoor M. Characterization of ZnS nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Chin Phys B* 2015;24:046104.
- [33] Mohanapriya S, Vennila M, Kowsalya S. Synthesis and characterization of ZnS nanoparticles using Co-precipitation method. *Asian J Appl Chem Res* 2020;5:26–33.
- [34] Krsmanović Whiffen R, Montone A, Pietrelli L, Pilloni L. On tailoring Co-precipitation synthesis to maximize production yield of nanocrystalline wurtzite ZnS. *Nanomaterials* 2021;11:715.

- [35] Yue L, Qi S, Wang J, Cai J, Xin B. Controllable biosynthesis and characterization of  $\alpha$ -ZnS and  $\beta$ -ZnS quantum dots: comparing their optical properties. *Mater Sci Semicond Process* 2016;56:115–8.
- [36] Qi S, et al. Controlled extracellular biosynthesis of ZnS quantum dots by sulphate reduction bacteria in the presence of hydroxypropyl starch as a mediator. *J Nanoparticle Res* 2017;19:1–13.
- [37] Murray AJ, et al. Biosynthesis of zinc sulfide quantum dots using waste off-gas from a metal bioremediation process. *RSC Adv* 2017;7:21484–91.
- [38] Xu J, Ji W, Lin J, Tang S, Du Y. Preparation of ZnS nanoparticles by ultrasonic radiation method. *Appl Phys A* 1998;66:639–41.
- [39] Wang G, et al. A convenient ultrasonic irradiation technique for in situ synthesis of zinc sulfide nanocrystallites at room temperature. *Appl Phys A* 2003;77:933–6.
- [40] Karimi F, Rajabi HR, Kavoshi L. Rapid sonochemical water-based synthesis of functionalized zinc sulfide quantum dots: study of capping agent effect on photocatalytic activity. *Ultrason Sonochem* 2019;57:139–46.
- [41] Annalakshmi M, Kumaravel S, Chen S-M, Balasubramanian P, Balamurugan T. A straightforward ultrasonic-assisted synthesis of zinc sulfide for supersensitive detection of carcinogenic nitrite ions in water samples. *Sensor Actuator B Chem* 2020;305:127387.
- [42] Zhu J, Zhou M, Xu J, Liao X. Preparation of CdS and ZnS nanoparticles using microwave irradiation. *Mater Lett* 2001;47:25–9.
- [43] Yang H, Huang C, Su X, Tang A. Microwave-assisted synthesis and luminescent properties of pure and doped ZnS nanoparticles. *J Alloys Compd* 2005;402:274–7.
- [44] Limaye MV, Gokhale S, Acharya S, Kulkarni S. Template-free ZnS nanorod synthesis by microwave irradiation. *Nanotechnology* 2008;19:415602.
- [45] Synnott DW, Seery MK, Hinder SJ, Colreavy J, Pillai SC. Novel microwave assisted synthesis of ZnS nanomaterials. *Nanotechnology* 2013;24:045704.
- [46] Fang Z, et al. Defect engineering and phase junction architecture of wide-bandgap ZnS for conflicting visible light activity in photocatalytic H<sub>2</sub> evolution. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015;7:13915–24.
- [47] Wang L, Chen H, Xiao L, Huang J. CuS/ZnS hexagonal plates with enhanced hydrogen evolution activity under visible light irradiation. *Powder Technol* 2016; 288:103–8.
- [48] Kundu J, Satpathy BK, Pradhan D. Composition-controlled CdS/ZnS heterostructure nanocomposites for efficient visible light photocatalytic hydrogen generation. *Ind Eng Chem Res* 2019;58:22709–17.
- [49] Zhang H, et al. Cation exchange synthesis of ZnS–Ag<sub>2</sub>S microspheric composites with enhanced photocatalytic activity. *Appl Surf Sci* 2013;270:133–8.
- [50] Lee G-J, Anandan S, Masten SJ, Wu JJ. Photocatalytic hydrogen evolution from water splitting using Cu doped ZnS microspheres under visible light irradiation. *Renew Energy* 2016;89:18–26.
- [51] Wang L, et al. Synthesis of Mn-doped ZnS microspheres with enhanced visible light photocatalytic activity. *Appl Surf Sci* 2017;391:557–64.
- [52] Gupta VK, Fakhri A, Azad M, Agarwal S. Synthesis and characterization of Ag doped ZnS quantum dots for enhanced photocatalysis of Strychnine as a poison: charge transfer behavior study by electrochemical impedance and time-resolved photoluminescence spectroscopy. *J Colloid Interface Sci* 2018;510:95–102.
- [53] Ma X. Study of the P-type doping properties of ZnS nanocrystals. *J Nanomater* 2011;1–5. 2011.
- [54] Weide P, et al. Controlling the photocorrosion of zinc sulfide nanoparticles in water by doping with chloride and cobalt ions. *Langmuir* 2016;32:12641–9.
- [55] Lee G-J, Wu JJ. Recent developments in ZnS photocatalysts from synthesis to photocatalytic applications—a review. *Powder Technol* 2017;318:8–22.
- [56] Reda SM, El-Sherbiny SA. Dye-sensitized nanocrystalline CdS and ZnS solar cells with different organic dyes. *J Mater Res* 2010;25:522–8.
- [57] Nosheen E, Shah SM, Hussain H, Murtaza G. Photo-sensitization of ZnS nanoparticles with renowned ruthenium dyes N3, N719 and Z907 for application in solid state dye sensitized solar cells: a comparative study. *J Photochem Photobiol B Biol* 2016;162:583–91.
- [58] Lattuada M, Hatton TA. Synthesis, properties and applications of Janus nanoparticles. *Nano Today* 2011;6:286–308.
- [59] Seh ZW, et al. Janus Au-TiO<sub>2</sub> photocatalysts with strong localization of plasmonic near-fields for efficient visible-light hydrogen generation. *Adv Mater* 2012;24: 2310–4.
- [60] Mou F, Chen C, Guan J, Chen D-R, Jing H. Oppositely charged twin-head electrospay: a general strategy for building Janus particles with controlled structures. *Nanoscale* 2013;5.
- [61] Li J, Zhan G, Yu Y, Zhang L. Superior visible light hydrogen evolution of Janus bilayer junctions via atomic-level charge flow steering. *Nat Commun* 2016;7: 11480.
- [62] Wen L, et al. Template-guided programmable Janus heteronanostructure arrays for efficient plasmonic photocatalysis. *Nano Lett* 2018;18:4914–21.
- [63] Jo W-K, Kumar S, Yadav P, Tonda S. In situ phase transformation synthesis of unique Janus Ag<sub>2</sub>O/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> heterojunction photocatalyst with improved photocatalytic properties. *Appl Surf Sci* 2018;445:555–62.
- [64] Arora K, Kaur M, Singh H, Karthikeyan S, Kang TS. Sustainable preparation and enhanced photocatalytic activity of Ag/AgBr@G nanocomposite for degradation of water pollutants under visible light. *Appl Surf Sci* 2021;553:149555.
- [65] Mohanta D, Raha S, Ahmaruzzaman M. Biogenic green synthetic route for Janus type Ag:SnO<sub>2</sub> asymmetric nanocomposite arrays: plasmonic activation of wide band gap semiconductors towards photocatalytic degradation of Doripenem. *Mater Lett* 2018;230:203–6.
- [66] Hu C-C, et al. Polyimide/Cu-doped TiO<sub>2</sub> Janus membranes for direct capture and photocatalytic reduction of carbon dioxide from air. *Chem Eng J* 2022;450: 138008.
- [67] Pradhan S, Ghosh D, Chen S. Janus nanostructures based on Au–TiO<sub>2</sub> heterodimers and their photocatalytic activity in the oxidation of methanol. *ACS Appl Mater Interfaces* 2009;1:2060–5.
- [68] Chauhan A, et al. Janus nanostructures for heterogeneous photocatalysis. *Appl Phys Rev* 2018;5:041111.
- [69] Panwar K, Jassal M, Agrawal AK. TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> Janus particles with highly enhanced photocatalytic activity. *RSC Adv* 2016;6:92754–64.
- [70] Mou F, et al. Facile preparation of magnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Janus hollow bowls with efficient visible-light photocatalytic activities by asymmetric shrinkage. *Nanoscale* 2012;4:4650–7.
- [71] Fu X, et al. Arrays of Au–TiO<sub>2</sub> Janus-like nanoparticles fabricated by block copolymer templates and their photocatalytic activity in the degradation of methylene blue. *Mater Chem Phys* 2011;130:334–9.
- [72] Yue S, et al. Novel Ag<sub>2</sub>S/ZnS/carbon nanofiber ternary nanocomposite for highly efficient photocatalytic hydrogen production. *Catal Commun* 2016;76:37–41.
- [73] Azarang M, et al. Nitrogen-doped graphene-supported zinc sulfide nanorods as efficient Pt-free for visible-light photocatalytic hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:14905–14.
- [74] Sullivan KT, Wu C, Piekielek NW, Gaskell K, Zachariah MR. Synthesis and reactivity of nano-Ag<sub>2</sub>O as an oxidizer for energetic systems yielding antimicrobial products. *Combust Flame* 2013;160:438–46.
- [75] Zamiri R, et al. The structural and optical constants of Ag<sub>2</sub>S semiconductor nanostructure in the Far-Infrared. *Chem Cent J* 2015;9:1–6.
- [76] Shimose H, et al. Copper sulfide–zinc sulfide Janus nanoparticles and their seebeck characteristics for sustainable thermoelectric materials. *J Phys Chem C* 2016;120:5869–75.
- [77] Wang G, Liu J, Zhu L, Guo Y, Yang L. Silver sulfide nanoparticles for photodynamic therapy of human lymphoma cells via disruption of energy metabolism. *RSC Adv* 2019;9:29936–41.
- [78] Hamed M, Michael A, Zhang Y, Mola GT. Silver sulphide nano-particles enhanced photo-current in polymer solar cells. *Appl Phys A* 2020;126.
- [79] Wu A, et al. ZnO-dotted porous ZnS cluster microspheres for high efficient, Pt-free photocatalytic hydrogen evolution. *Sci Rep* 2015;5:8858.
- [80] Talam S, Karumuri SR, Gunnam N. Synthesis, characterization, and spectroscopic properties of ZnO nanoparticles. *ISRN Nanotechnol* 2012;2012:372505.
- [81] Huang X, et al. Single crystalline wurtzite ZnO/zinc blende ZnS coaxial heterojunctions and hollow zinc blende ZnS nanotubes: synthesis, structural characterization and optical properties. *Nanoscale* 2014;6:8787–95.
- [82] Luo W, et al. Synthesis of a hexagonal phase ZnS photocatalyst for high CO selectivity in CO<sub>2</sub> reduction reactions. *ACS Appl Mater Interfaces* 2023;15: 15387–95.
- [83] Planelles-Aragó J, et al. Lanthanide doped ZnS quantum dots dispersed in silica glasses: an easy one pot sol-gel synthesis for obtaining novel photonic materials. *J Mater Chem* 2008;18:5193–9.
- [84] Chen R, Nuhfer NT, Moussa L, Morris HR, Whitmore PM. Silver sulfide nanoparticle assembly obtained by reacting an assembled silver nanoparticle template with hydrogen sulfide gas. *Nanotechnology* 2008;19:455604.
- [85] Lakshmi PVB, Raj KS, Ramachandran K. Synthesis and characterization of nano ZnS doped with Mn. *Cryst Res Technol: J Experiment Ind Crystallograp* 2009;44: 153–8.
- [86] Patil SS, et al. Nanostructured microspheres of silver@ zinc oxide: an excellent impeder of bacterial growth and biofilm. *J Nanoparticle Res* 2014;16:1–11.
- [87] Zhang Y, Zhou H, Liang L. Charge transfer in patterned bilayer film of Ag/ZnS composite by magnetron control sputtering. *Molecules* 2022;27:3805.
- [88] Wu C, Zhou X, Wei J. Localized surface plasmon resonance of silver nanotriangles synthesized by a versatile solution reaction. *Nanoscale Res Lett* 2015;10:354.
- [89] Alim-Al-Razy M, Bayazid GA, Rahman RU, Bosu R, Shamma SS. In Journal of physics: conference series, vol. 1706. IOP Publishing; 2020, 012020.
- [90] Livraghi S, Paganini MC, Chiesa M, Giamello E. Reduction and fragmentation of CS<sub>2</sub> at the surface of electron-rich MgO: an EPR study. *Res Chem Intermed* 2006; 32:777–86.
- [91] Han Y, et al. Fast T-type photochromism of colloidal Cu-doped ZnS nanocrystals. *J Am Chem Soc* 2021;143:2239–49.
- [92] Cerrato E, Paganini MC, Giamello E. Photoactivity under visible light of defective ZnO investigated by EPR spectroscopy and photoluminescence. *J Photochem Photobiol Chem* 2020;397:112531.
- [93] Kasai PH. Electron spin resonance of a center in fluorine-doped zinc sulfide. *J Chem Phys* 1965;43:4143–9.
- [94] Devi R, Raveendran R, Vaidyan A. Synthesis and characterization of Mn<sup>2+</sup>-doped ZnS nanoparticles. *Pramana* 2007;68:679–87.
- [95] Nagamani K, Prathap P, Lingappa Y, Miles R, Reddy KR. Properties of Al-doped ZnS films grown by chemical bath deposition. *Phys Procedia* 2012;25:137–42.
- [96] Gadalla A, El-sadek MA, Hamood R. Synthesis, structural and optical characterization of CdS and ZnS Quantum Dots. *Chalcogenide Lett* 2018;15.
- [97] Viswanath R, et al. Studies on characterization, optical absorption, and photoluminescence of yttrium doped ZnS nanoparticles. *J Nanotechnol* 2014; 2014.
- [98] Patel K, Deshpande M, Chaki S. Effect of Ag on structural, optical and luminescence properties of ZnS nanoparticles synthesized by microwave-assisted chemical route. *Appl Phys A* 2017;123:1–6.
- [99] Mehta S, Kumar S, Chaudhary S, Bhasin K, Gradzielski M. Evolution of ZnS nanoparticles via facile CTAB aqueous micellar solution route: a study on controlling parameters. *Nanoscale Res Lett* 2009;4:17–28.
- [100] Soltani N, et al. Influence of the polyvinyl pyrrolidone concentration on particle size and dispersion of ZnS nanoparticles synthesized by microwave irradiation. *Int J Mol Sci* 2012;13:12412–27.

- [101] Naumkin AV, Kraut-Vass A, Gaarenstroom SW, Powell CJ. NIST X-ray photoelectron spectroscopy database 20. 2012., Version 4.1. <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- [102] Song Y, Liu K, Chen S. AgAu bimetallic Janus nanoparticles and their electrocatalytic activity for oxygen reduction in alkaline media. *Langmuir* 2012; 28:17143–52.
- [103] Karimipour M, Moradi N, Molaei M. Strong NIR luminescent Ag<sub>2</sub>S@ZnS core-shells synthesized by a novel one pot pulsed microwave irradiation. *J Lumin* 2017;182:91–7.
- [104] Zhou L, Zou G, Deng H. The roles of graphene and Ag in the hybrid Ag@Ag<sub>2</sub>O-graphene for sulfamethoxazole degradation. *Catalysts* 2018. <https://doi.org/10.3390/catal8070272>.
- [105] Soto Morillo E, Mota Toledo N, García Fierro JL, Navarro Yerga RM. Role of the sulphur source in the solvothermal synthesis of Ag-CdS photocatalysts: effects on the structure and photoactivity for hydrogen production. *Hydrogen* 2020. <https://doi.org/10.3390/hydrogen1010005>.
- [106] Ye Z, et al. Exploiting the LSPR effect for an enhanced photocatalytic hydrogen evolution reaction. *Phys Chem Chem Phys* 2023;25:2706–16.
- [107] Liu X-D, et al. Synthesis of Au/CdSe Janus nanoparticles with efficient charge transfer for improving photocatalytic hydrogen generation. *Nanoscale Res Lett* 2019;14:1–9.
- [108] Zhao Q, et al. Controlling structural symmetry of a hybrid nanostructure and its effect on efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Adv Mater* 2014;26: 1387–92.
- [109] Zhang J, Liu S, Yu J, Jaroniec M. A simple cation exchange approach to Bi-doped ZnS hollow spheres with enhanced UV and visible-light photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity. *J Mater Chem* 2011;21:14655–62.
- [110] Li X, et al. Advances towards the utilization of Vis-NIR light energy by coating YF<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> over ZnS microspheres triggering hydrogen production and pollutants disposal. *J Mater Chem C* 2019;7:8053–62.
- [111] Madhusudan P, et al. Nature inspired ZnO/ZnS nanobranched-like composites, decorated with Cu(OH)<sub>2</sub> clusters for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen evolution. *Appl Catal B Environ* 2019;253:379–90.

# Supporting Information

## From Janus nanoparticles to multi-headed structure - photocatalytic H<sub>2</sub> evolution

Hanna Głowienke<sup>a</sup>, Stefano Livraghi<sup>b</sup>, Wojciech Lisowski<sup>c</sup>, Tomasz Klimczuk<sup>d</sup>, Alicja Mikołajczyk<sup>e,f</sup>, Dawid Falkowski<sup>f</sup>, Grzegorz Trykowski<sup>g</sup>, Mirosława Pawlyta<sup>h</sup>, Adriana Zaleska-Medynska<sup>a</sup> and Anna Gołębiewska<sup>\*a</sup>

<sup>a</sup>Department of Environmental Technology, Faculty of Chemistry, University of Gdansk, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdansk, Poland

<sup>b</sup>Department of Chemistry, University of Turin, Via P. Giuria 7, 10125 Torino, Italy

<sup>c</sup>Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, ul. Kasprzaka 44-52, 01-224 Warsaw, Poland

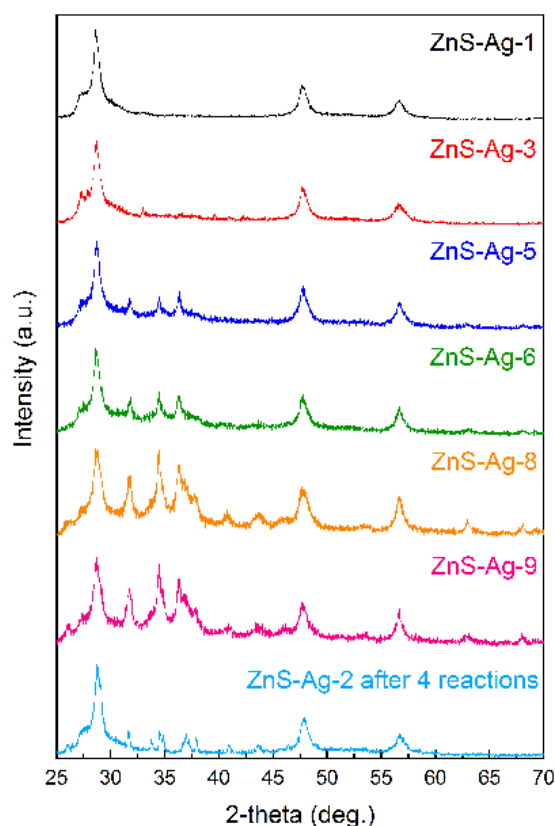
<sup>d</sup>Department of Solid State Physics, Faculty of Applied Physics and Mathematics, Gdansk University of Technology, ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdansk, Poland

<sup>e</sup>Laboratory of Environmental Chemoinformatics, Faculty of Chemistry, University of Gdansk, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdansk, Poland

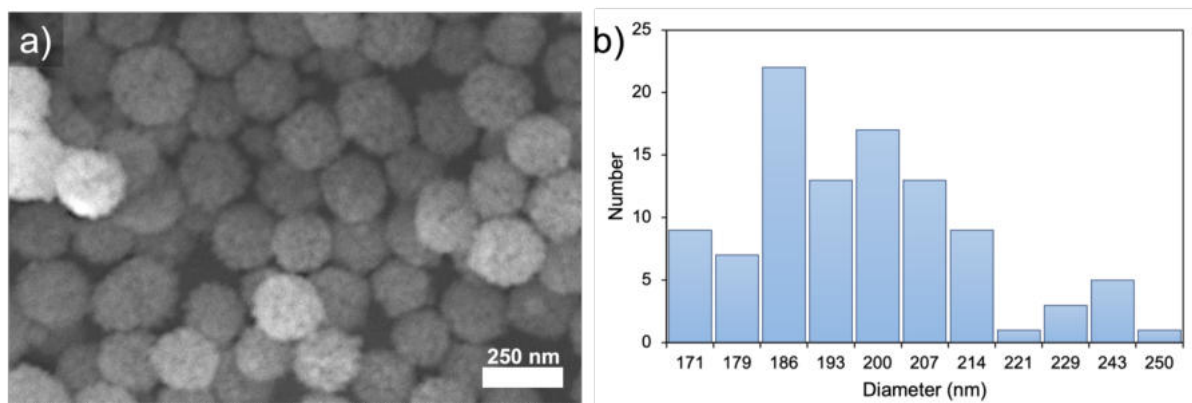
<sup>f</sup>QSAR LAB, ul. Trzy Lipy 3, 80-172 Gdansk, Poland

<sup>g</sup>Instrumental Analyses Laboratory, Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University in Torun, ul. Gagarina 11, 87-100 Torun, Poland

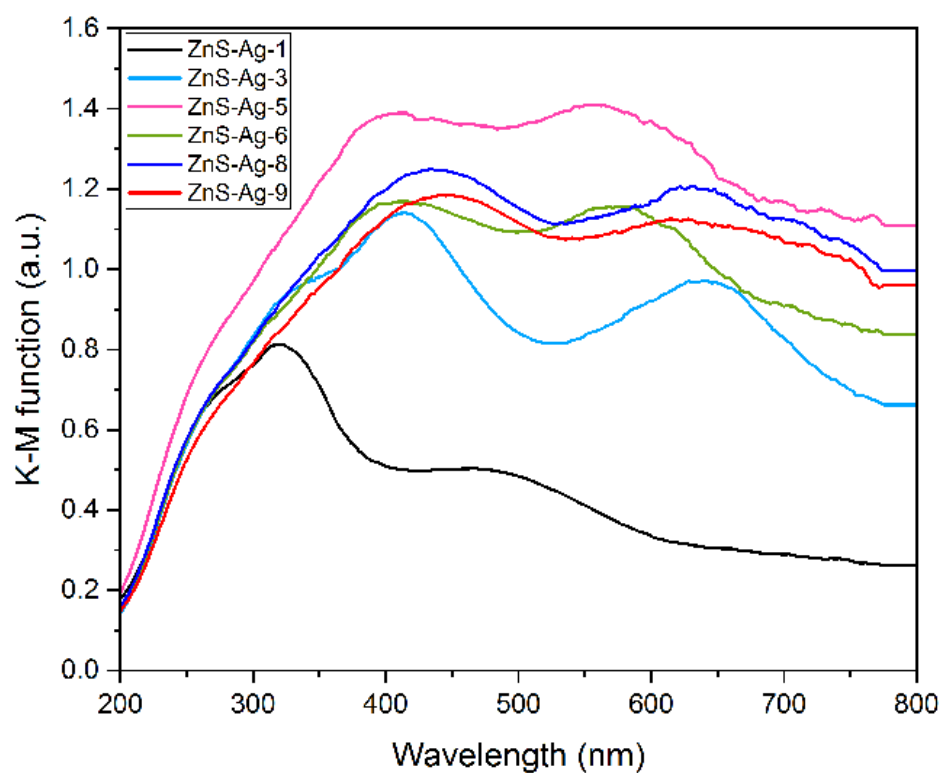
<sup>h</sup>Institute of Engineering Materials and Biomaterials, Silesian University of Technology, ul. Konarskiego 18A, 44-100 Gliwice, Poland



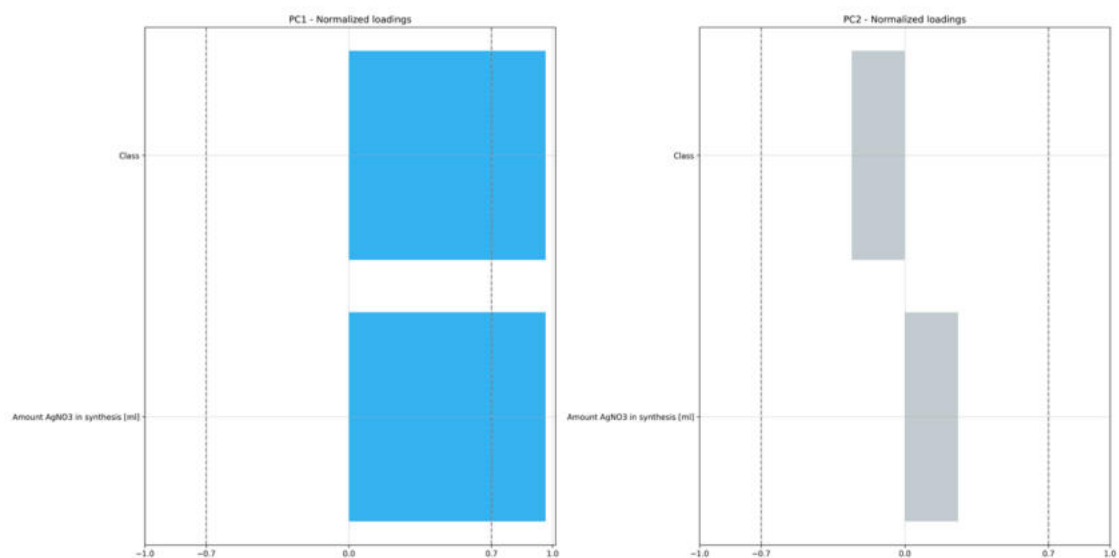
**Figure S1** X-ray diffraction patterns for ZnS-Ag Janus-like NPs and the most active sample (ZnS-Ag-2) after 4 reactions



**Figure S2** a) SEM image and b) particle size distribution determined from 100 measured particles of ZnS NPs



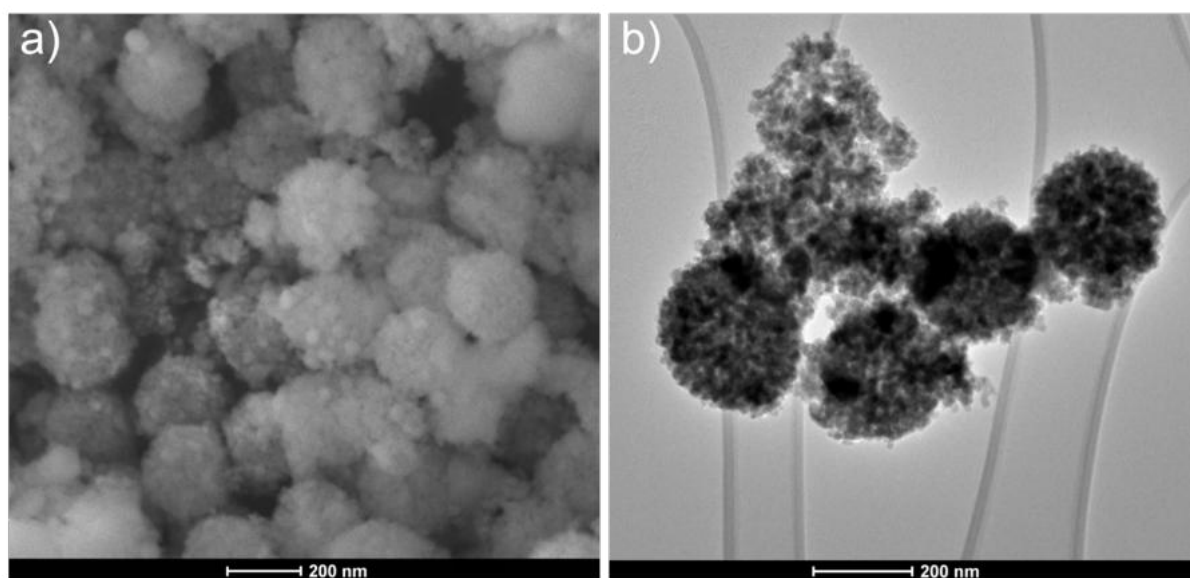
**Figure S3** UV-Vis absorption spectra of ZnS-Ag samples



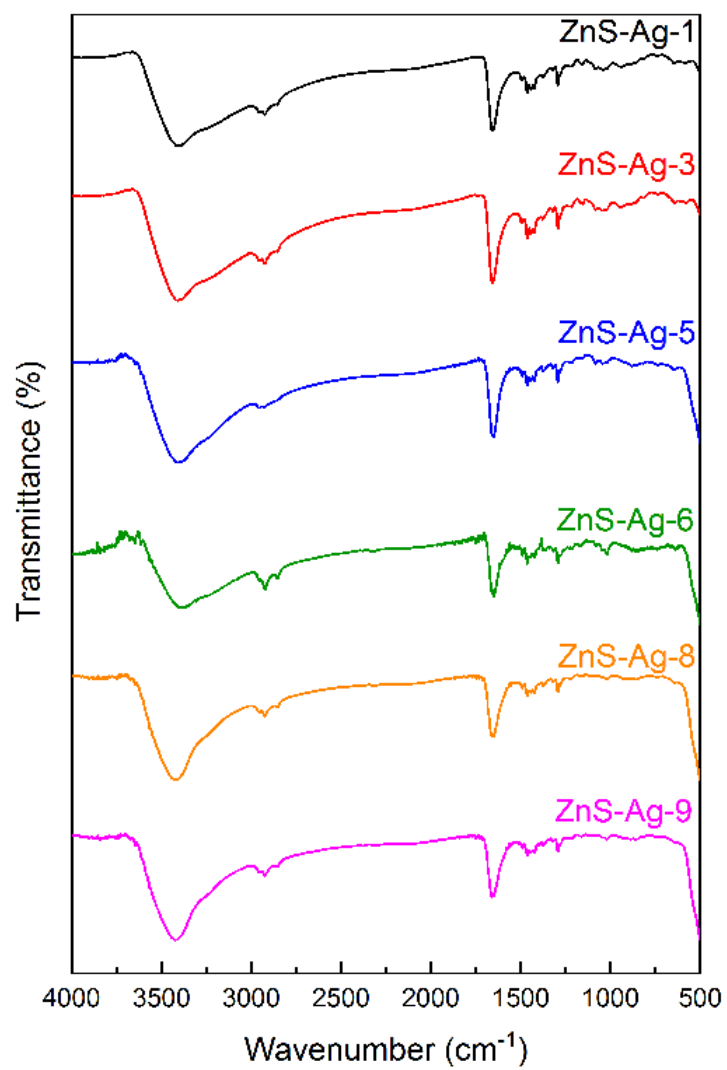
**Figure S4** Loadings values of principal components a) PC1 b) PC2

**Table S1** Photocatalytic hydrogen evolution performance of different samples

Sample label	Amount of hydrogen production after 4h [ $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ]	Hydrogen production rate [ $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ]
ZnS	1.73	0.43
ZnS-Ag-1	18.34	4.59
ZnS-Ag-2	22.59	5.65
ZnS-Ag-3	16.61	4.15
ZnS-Ag-4	2.25	0.56
ZnS-Ag-5	1.37	0.34
ZnS-Ag-7	0.67	0.17
ZnS-Ag-10	1.37	0.34



**Figure S5** a) SEM and b) TEM images of ZnS-Ag-2 after 4 reactions



**Figure S6** FTIR spectra of ZnS-Ag samples

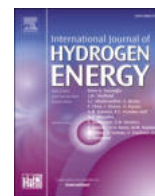
## **Artykuł 4 (A4)**

Hanna Zagórska, Paweł Mazierski, Krzysztof Matus, Mirosława Pawlyta,  
Magdalena Parlińska-Wojtan, Joanna Depciuch, Kostiantyn Nikiforow, Tomasz  
Klimczuk, Adriana Zaleska-Medynska, Anna Gołębiewska

**Multifunctional Pt-Ag Janus nanoparticles: photocatalytic H<sub>2</sub> generation  
and nanomotors activity observed by *in-situ* LC-TEM**

*International Journal of Hydrogen Energy* 222 (2026) 154272,

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2026.154272>



## Multifunctional Pt–Ag Janus nanoparticles: photocatalytic H<sub>2</sub> generation and nanomotors activity observed by *in-situ* LC-TEM

Hanna Zagórska<sup>a</sup>, Paweł Mazierski<sup>a</sup>, Krzysztof Matus<sup>b</sup>, Mirosława Pawlyta<sup>b</sup>,  
Magdalena Parlińska-Wojtan<sup>c</sup>, Joanna Depciuch<sup>c</sup>, Kostiantyn Nikiforow<sup>d</sup>,  
Tomasz Klimczuk<sup>e</sup>, Adriana Zaleska-Medynska<sup>a</sup>, Anna Gołabiewska<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Environmental Technology, Faculty of Chemistry, University of Gdansk, ul. Wita Stwosza 63, 80-308, Gdansk, Poland

<sup>b</sup> Materials Research Laboratory, Silesian University of Technology, ul. Konarskiego 18A, 44-100, Gliwice, Poland

<sup>c</sup> Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of Sciences, ul. Radzikowskiego 152, 31-342, Krakow, Poland

<sup>d</sup> Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, ul. Kasprzaka 44-52, 01-224, Warsaw, Poland

<sup>e</sup> Department of Solid State Physics, Faculty of Applied Physic and Mathematics, Gdansk University of Technology, ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233, Gdansk, Poland

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Janus nanoparticles  
Hydrogen generation  
Photocatalysis  
Nanomotor

### ABSTRACT

Bimetallic co-catalysts exhibit significantly higher hydrogen photogeneration efficiency compared to their monometallic counterparts. The morphology and shape of nanoparticles also play a crucial role in determining their photocatalytic activity. Previous studies indicate that bimetallic nanoparticles used as co-catalysts were characterized by higher efficiency due to the exposed planes. The shape engineering and impact of Janus-type Pt–Ag co-catalysts remain unexplored. In this study, we report for the first time the design of innovative Janus-type co-catalysts, each consisting of a single platinum nanocube connected to a spherical silver particle of various sizes. A simple and controllable synthesis method for these well-defined structures has been developed. It was demonstrated that the silver content in the Janus structures, used as co-catalysts deposited on the surface of SrTiO<sub>3</sub> semiconductors, significantly influences the hydrogen generation efficiency under UV-Vis light. The use of different co-catalysts resulted in varying H<sub>2</sub> photogeneration efficiencies, following the trend: Pt–Ag JNPs (size of Ag~20–50 nm) > Pt–Ag JNPs (size of Ag~60–100 nm) > Pt NPs. Importantly, the developed nanostructures offer dual functionality - not only as efficient co-catalysts for photocatalytic hydrogen production but also as active nanomotors propelled by hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). For the first time, we present real-time observation of their motion using *in-situ* liquid cell transmission electron microscopy (LC-TEM), allowing precise tracking of their dynamic behavior at the nanoscale.

### 1. Introduction

Photocatalytic hydrogen generation is a promising technology in the field of renewable energy sources. In the literature, two main mechanisms of photocatalytic hydrogen production are distinguished: one-step excitation and the Z-scheme. The first involves the use of a single photocatalyst with a band gap of  $\geq 1.23$  eV, positioned appropriately relative to the NHE scale<sup>1</sup>. The second, the Z-scheme system, is based on two photocatalysts - one responsible for hydrogen evolution (H<sup>+</sup> reduction) and the other for oxygen evolution (H<sub>2</sub>O oxidation) [1,2].

The key elements of an efficient photocatalyst are primarily: (i) an appropriate band gap ( $\geq 1.23$  eV), (ii) effective separation and transport

of charge carriers (electrons and holes), and (iii) chemical stability and resistance to photocorrosion [1,3]. The crucial factors influencing the efficiency of the photocatalytic process include, among others, the type of sacrificial agent, the geometry of the photoreactor, the radiation intensity, the photocatalyst content, and the selection of an appropriate co-catalyst.

The modification of photocatalysts with suitable co-catalysts has been demonstrated to substantially enhance photocatalytic activity. This improvement primarily results from more efficient charge separation and reduced overpotential for proton reduction [4,5]. A co-catalyst plays a crucial role in enhancing the efficiency of overall water splitting. It facilitates charge carrier separation and minimizes recombination by

\* Corresponding author.

E-mail address: [anna.golabiewska@ug.edu.pl](mailto:anna.golabiewska@ug.edu.pl) (A. Gołabiewska).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2026.154272>

Received 29 November 2025; Received in revised form 11 February 2026; Accepted 25 February 2026

Available online 4 March 2026

0360-3199/© 2026 Published by Elsevier Ltd on behalf of Hydrogen Energy Publications LLC.

enabling effective transfer of photogenerated electrons and holes. The co-catalyst can also introduce active sites that facilitate  $H^+$  reduction and  $H_2O$  oxidation by decreasing the respective activation energy barriers [6]. For optimal performance, the combination of an efficient co-catalyst and photocatalyst must be carefully matched in terms of energy levels. This requires that the work functions or band positions of the co-catalyst align well with the Fermi levels or electronic configurations of the photocatalytic semiconductor. Such alignment facilitates the formation of a desired Schottky junction which ensures directional charge transfer at the co-catalyst–semiconductor interface [1].

Generally, the most commonly used co-catalysts reported in the literature are noble metals with a high work function, such as Pt ( $\phi = 5.65$  eV) [7,8], Pd ( $\phi = 5.12$  eV) [9], Rh ( $\phi = 4.98$  eV) [10], Au ( $\phi = 5.12$  eV) [11], and Ag ( $\phi = 4.26$  eV) [12,13]. However, platinum is the most extensively studied noble metal co-catalyst because of its high effectiveness, which is attributed to its minimal overpotential and high work function compared to other noble metals [14,15]. Bimetallic co-catalyst systems, composed of platinum combined with other noble metals, have attracted increasing attention due to their potential to achieve synergistic effects that enhance photocatalytic hydrogen production. It has been demonstrated that bimetallic NPs exhibit higher catalytic activity in the hydrogen evolution reaction, than sole platinum. This enhancement is attributed to interactions between the two metals, which modify their electronic and geometric structures. These systems enable more efficient charge carrier separation and improved interfacial charge transfer. Plasmonic metals such as silver (Ag) and gold (Au), when coupled with Pt in bimetallic systems e.g., Pt–Au [16–22], Pt–Ag [23–25], contribute to enhanced visible-light absorption through the localized surface plasmon resonance (LSPR) effect and assist in charge separation.

Silver (Ag), although widely used for its plasmonic properties, exhibits relatively poor  $H_2$  evolution activity due to its weak interaction with  $H^+$  as reflected by a Gibbs free energy of hydrogen adsorption ( $\Delta G(H^*)$ ) typically ranging between 0.4 and 0.6 eV [26]. In contrast, platinum (Pt) considered the benchmark HER catalyst - features a  $\Delta G(H^*)$  value between approximately  $-0.1$  and  $0$  eV. The combination of Pt with an Ag support may gently decrease the strength of hydrogen adsorption, achieving an optimal balance for  $H^+$  adsorption and deposition [27]. This synergistic tuning effect has also been observed in AgPt alloy systems, where density functional theory (DFT) calculations confirm that  $\Delta G(H^*)$  values are favorably modulated due to the alloy's electronic structure [23,28]. The Ag@Pt co-catalysts demonstrate markedly higher hydrogen photogeneration efficiency under visible light irradiation compared to their monometallic counterparts. Zhou et al. reported that AgPt bimetallic alloy nanoparticles (NPs) with a low Pt content were deposited on g-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> nanosheets and applied as co-catalysts for photocatalytic hydrogen evolution under simulated sunlight. Compared to monometallic systems, the Pt–Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst exhibited significantly enhanced hydrogen evolution activity, achieving a rate of  $3507.89 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$  with only 0.5 wt% Pt, outperforming 1.0 wt% Pt-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> prepared by in-situ photodeposition. The catalyst also demonstrated good stability over multiple reaction cycles. The improved performance was attributed to the synergistic effect between plasmonic Ag and Pt, which enhanced charge separation and transfer, as further supported by DFT calculations indicating favorable hydrogen adsorption and desorption properties of AgPt alloys NPs [24]. Similarly, another study reported that Pt–Ag alloy NPs deposited on C<sub>3</sub>N<sub>x</sub> nanosheets exhibited the highest photocatalytic activity under visible light irradiation, reaching  $1.25 \text{ mmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ , which was 35.7 and 1.7 times higher than that of Ag–C<sub>3</sub>N<sub>x</sub> and Pt–C<sub>3</sub>N<sub>x</sub> respectively [25].

From the literature review, it can be concluded that bimetallic Pt–Ag NPs co-catalysts used in photocatalytic hydrogen generation have been reported mainly in the form of alloyed or core–shell structures. To the best of our knowledge, only one report describes the use of bimetallic

Janus nanoparticles (JNPs) (Au–Ni) as a co-catalyst.

Therefore, studies on the use of Pt–Ag JNPs, as well as on the influence of their size as co-catalysts in photocatalytic hydrogen generation, are still lacking.

In this context, we have, for the first time, designed a novel Pt–Ag JNPs as a co-catalyst composed of platinum nanocubes combined with spherical silver particles of different sizes. Additionally, JanusNPs were, for the first time, used as co-catalysts in combination with SrTiO<sub>3</sub> semiconductor and evaluated in the photocatalytic hydrogen generation reaction under UV-Vis irradiation. In this study, we introduce a novel approach for the straightforward synthesis of Pt–Ag JNPs with well-defined shapes. It was demonstrated that the silver content in Janus type structures, serving as co-catalysts on the surface of SrTiO<sub>3</sub> semiconductors, significantly influences hydrogen generation efficiency. Furthermore, we present, for the first time, the real-time observation of Pt–Ag nanomotor movement in an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> environment using *in-situ* liquid cell transmission electron microscopy (LC-TEM). This technique enables precise tracking of their motion at the nanoscale, providing valuable insights into their dynamic behavior.

## 2. Experimental

### 2.1. Reagents

Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, 98%, abcr GmbH), potassium iodide (KI, 99%, thermo scientific), nitric acid(V) (HNO<sub>3</sub>, 65%, POCH), hexachloroplatinic acid (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, 8 wt% in H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich), L-(+)-ascorbic acid (AA, 99%, Sigma-Aldrich), Cetyltrimethylammonium chloride (CTAC, 25 wt% in H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich), Sodium sulfide nonahydrate (Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O, 98%, Angene), silver nitrate (AgNO<sub>3</sub>, 99.995%, Sigma-Aldrich), triethanolamine (TEOA, analytical pure, Chempur), titanium(IV) oxide (P25, Acros Organics), strontium chloride hexahydrate (Thermo Scientific), sodium hydroxide (Stanlab), ethanol (Sigma-Aldrich), deionized water. All chemicals were used without further purification.

### 2.2. Synthesis of platinum nanoparticles (Pt NPs)

In a 20 ml bottle with a stirrer, aqueous solutions of: CTAB (30 mM, 5 ml), KI (50 mM, 0.7 ml), HNO<sub>3</sub> (100 mM, 0.5 ml), H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (5 mM, 1 ml) and AA (100 mM, 1 ml) were placed in the given order with 1min intervals between subsequent reagents and mixed for 2 min. The mixture was kept at 80 °C for 5 h, without stirring. The obtained product was purified by centrifugation three times (6000 rpm, 5 min) and washed with deionized water. The 7 ml of the supernatant was removed by pipetting before storing the Pt NPs (remaining in the vessel) in the refrigerator. Before the next step, 6 ml of deionized water was added to the Pt NPs.

### 2.3. Synthesis of Pt–Ag Janus nanoparticles (Pt–Ag JNPs)


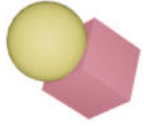
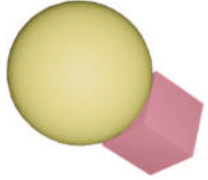
In a dark glass bottle with a stirrer, aqueous solutions of: CTAC (50 mM, 6.63 ml), Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O (3 mM, 1 ml), Pt NPs (from the I step, 2 ml), AgNO<sub>3</sub> (10 mM, 0.572 ml or 0.772 ml), AA (300 mM, 1 ml) were placed in the given order with 1-min intervals between subsequent reagents and mixed for 2 min. The mixture was kept at 80 °C for 3 h, without stirring. The obtained product was purified by centrifugation three times (6000 rpm, 5 min) and washed with deionized water. The 7 ml of the supernatant was removed by pipetting before storing the Pt–Ag JNPs (remaining in the vessel) in the refrigerator. Sample labels and details are provided in Table 1.

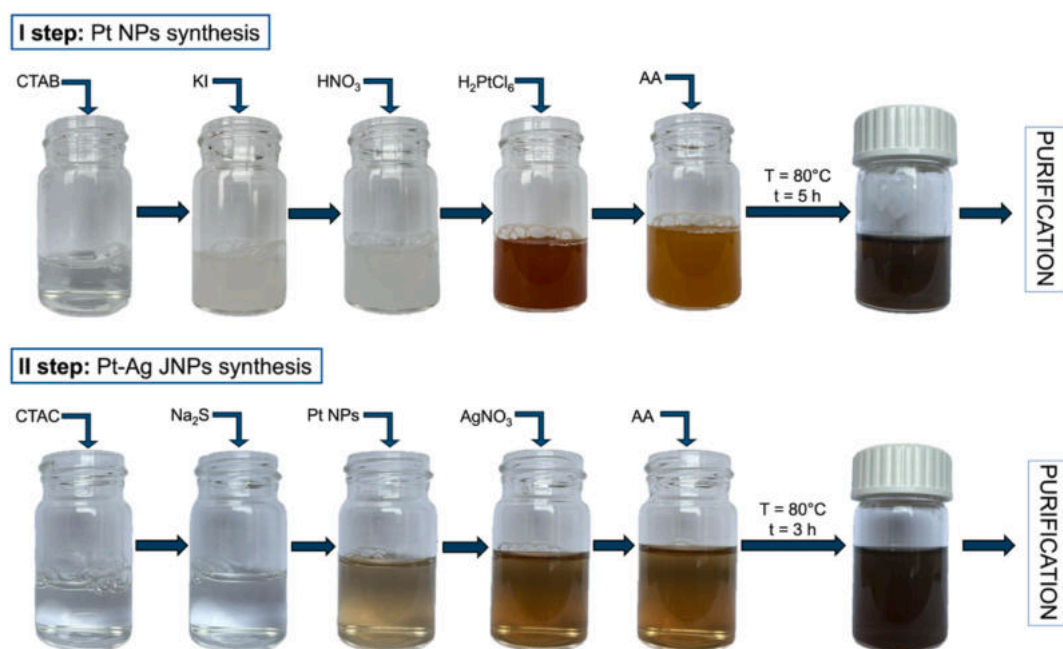
Fig. 1 shows the synthesis scheme of Pt NPs and Pt–Ag JNPs.

### 2.4. Hydrothermal synthesis of SrTiO<sub>3</sub>

A mixture of 0.5 g of titanium(IV) oxide and 1.65 g of strontium

**Table 1**Sample labels, composition, amount of AgNO<sub>3</sub> used in synthesis, mass ratio and structure visualization.

Sample label	Composition	Amount of AgNO <sub>3</sub> used in synthesis (ml)	Mass ratio (Pt: Ag)	Structure visualization
Pt NPs	Cubic platinum nanoparticles	-	-	
Pt-Ag_1.83:1	Janus nanoparticles consisting of a platinum nanocube and a silver spherical nanoparticle	0.572	1.83 : 1	
Pt-Ag_0.5:1	Janus nanoparticles consisting of a platinum nanocube and a silver spherical or irregular nanoparticle	0.772	0.5 : 1	

**Fig. 1.** The synthesis scheme of Pt NPs and Pt-Ag JNPs.

chloride hexahydrate was prepared in 50 ml of deionized water. Then, mixture was purged with nitrogen for 5 min by directly inserting a needle into the liquid to remove dissolved O<sub>2</sub>, which could oxidize ions in solution and lead to undesirable side reactions. Subsequently, 2 g of sodium hydroxide were added, and the mixing process was continued. The resulting solution was transferred to an autoclave and heated at 180 °C for 6 h. After naturally cooling to room temperature, the product was separated by centrifugation (6000 rpm for 5 min) and washed three times with a water-ethanol mixture. Finally, the resulting powder was dried at 60 °C in air.

### 2.5. Synthesis of SrTiO<sub>3</sub>@Pt-Ag and SrTiO<sub>3</sub>@Pt photocatalysts

In a 10 ml beaker, 150 mg of SrTiO<sub>3</sub>, 2 ml of ethanol and an appropriate amount of Pt NPs or Pt-Ag JNPs were placed, so that the amount of platinum in the co-catalyst was 0.1, 0.5 or 1 wt% relative to

SrTiO<sub>3</sub>. The resulting mixture was stirred (100 rpm) until the solvent evaporated. The sample labels of obtained photocatalysts is given in Supporting Information, Table S2.

### 2.6. Characterization methods

To determine the crystalline structure, a Rigaku MiniFlex 600 X-ray diffractometer (XRD) was employed. The morphology (size and shape) of the nanoparticles was analyzed using the FEI S/TEM Titan 80-300 transmission electron microscope equipped with an energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS). UV-Vis spectra were recorded over a wavelength range of 200-800 nm using an Evolution 220 UV-Vis spectrophotometer (Thermo Scientific). The surface chemical composition of the samples was examined via X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using a PHI 5000 VersaProbe TM spectrometer (ULVAC-PHI, Chigasaki, Japan) with monochromatic Al K $\alpha$  radiation ( $h\nu = 1486.6$  eV) from an X-

ray source operating at a 100  $\mu\text{m}$  spot size, 25 W, and 15 kV. The binding energy (BE) scale was calibrated using the C 1s peak at 284.8 eV. Metals content in the liquid samples of co-catalysts were measured through inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES, Agilent) using PN-EN ISO 11885:2009 (E) method. Metals content in the solid samples of the most active photocatalyst before and after 20 h reaction were measured through inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP-MS). To determine the specific surface area and pore volume, nitrogen adsorption–desorption isotherms were measured using a 3P Instruments Micro 100 BET Surface Analyzer. The specific surface area was calculated using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method, while the pore size distribution and pore volume were obtained from the adsorption branch of the isotherm using the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) model. For the emission spectra an excitation wavelength of 356 nm was applied, while TRPL decay curves were collected using 375 nm laser as an excitation. The recorded emission data were processed and evaluated with Fluoracle software. Carrier lifetimes were obtained by fitting the decay traces with a multiexponential function.

## 2.7. Photocatalytic properties

### 2.7.1. $\text{H}_2$ evolution method

The mixture for the hydrogen generation reaction was prepared by mixing 18 ml of deionized water, 2 ml of TEOA and 25 mg of  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3@\text{Pt-Ag}$  or  $\text{SrTiO}_3@\text{Pt}$  photocatalyst. The reaction mixture was placed in a photoreactor with a quartz glass with a volume of 30 ml and a thickness of the exposed layer of 2.5 cm. The reaction system was placed in a black box on magnetic stirrer (600 rpm) and purged with nitrogen  $^3/\text{h}$  for 30 min in the dark (to reach state of equilibrium and remove oxygen). Finally, the reactor with the mixture was irradiated with UV-Vis irradiation with the light source (Quantum Design, LSH 602, 1000 W). The lamp was equipped with a water filter to remove infrared (IR) radiation and thus to avoid local heating, ensuring that only UV-visible photons reached the photocatalyst. The photoreactor was equipped with a cooling jacket, through which water at 10  $^\circ\text{C}$  was circulated as the cooling medium, maintaining a constant reaction temperature during irradiation. The irradiation intensity was measured with an optical power meter (HAMAMATSU, C9536-01) and was 100  $\text{mW cm}^{-2}$ . After each 1 h, a sample of the gas (200  $\mu\text{l}$ ) from headspace of the reactor was checked by gas chromatography (Thermo Scientific TRACE 1300-GC featuring a HayeSep Q (80/100) column and a thermal conductivity detector (TCD) with nitrogen as the carrier gas) to determine the amount of hydrogen generated. The amount of hydrogen obtained was quantified based on a calibration curve prepared according to our previous studies [29]. Multiple sample replicates were examined to ensure consistency. The electrolyte ( $\text{H}_2\text{O} + \text{TEOA}$ ) exhibited negligible activity, yielding only  $37.05 \pm 5.45 \mu\text{mol H}_2/\text{L}$  in the photolysis test, which was conducted under the same conditions as the hydrogen generation reaction but in the absence of photocatalyst and co-catalyst.

### 2.7.2. Photocurrent measurement

Powder samples (10 mg) were dispersed in isopropanol (100  $\mu\text{L}$ ) and deionized water (90  $\mu\text{L}$ ). Nafion D520 (5 wt%) was added in the amount of 4  $\mu\text{L}$ . The mixture was sonicated for 15 min. The dispersion was deposited onto cleaned FTO ( $25 \times 25 \times 1.1 \text{ mm}$ ) substrates by drop-casting. The films were dried briefly at room temperature and then at 90  $^\circ\text{C}$  for 30 min. Photocurrent measurements were performed using an AutoLab PGSTAT 204 potentiostat/galvanostat in a standard three-electrode configuration. The prepared photoelectrode served as the working electrode, while  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (3 M KCl) and a platinum mesh were used as the reference and counter electrodes, respectively. The illuminated electrode area was 1  $\text{cm}^2$ . The electrolyte solution (0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) was purged with argon for 1 h prior to measurements, and a nitrogen flow was maintained above the solution during the experiments. Photocurrent responses were recorded under UV-Vis irradiation from a 250 W xenon lamp equipped with water filter.

Emission spectra and time-resolved photoluminescence measurements were carried out using an Edinburgh Instruments FS5 fluorescence spectrometer.

## 2.8. Motion test - observation of Janus nanomotor motion in in-situ liquid-cell transmission electron microscopy

*In-situ* liquid-cell transmission electron microscopy (LC-TEM) using the Poseidon holder from Protochips (<https://www.protochips.com/solutions/in-situ-tem-solutions/in-situ-liquid-cell/>) was employed to observe the motion of the Pt–Ag 1.83:1 JNPs. The Pt–Ag JNPs suspension was dropped on the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  membrane window of the top and bottom e-chip. Once dried, 2  $\mu\text{l}$  of distilled water was dropped on the bottom chip and the top chip was placed to assemble the liquid chamber. After vacuum proof test, the Poseidon holder was inserted into the Talos FEI TEM operating at 200 kV, equipped with a FEG and an in-column super EDS system. The observations were conducted in the scanning transmission electron microscopy (STEM) operating mode, allowing to achieve a better contrast of the images. Focusing of the image was done in one area, then for the *in-situ* observations we moved to a fresh area, to avoid beam-induced motion of the NPs. After a stable image was acquired, using a syringe pump (Harvard Apparatus 11 Pico Plus Elite Syringe Pump) a 10%  $\text{H}_2\text{O}_2$  solution was introduced into the liquid chamber containing the Pt–Ag JNPs at a flow rate of 5  $\mu\text{l}/\text{s}$ . Recording of nanoparticle motion was then started.

## 3. Results and discussion

The most important property of the constituent single metals that affects the final structure of bimetallic NPs (alloy, core-shell, or Janus type NPs) is surface energy. Silver has the lowest surface energy (1.246  $\text{J m}^{-2}$ ) compared to other noble metals. Platinum has a surface energy approximately two times higher (2.489  $\text{J m}^{-2}$ ) [30]. In this context, silver, due to its lower surface energy, tends to migrate on the surface of bimetallic NPs and create the core-shell or Janus NPs. The final structure of bimetallic Pt–Ag NPs depends on the preparation route.

In the process of deposition of silver NPs on the surface of cubic platinum NPs, precise control of growth kinetics and selectivity, plays a key role. The {100} facets, which are characterized by lower atomic density and weaker interaction with sulfides (responsible for the selective deposition of silver particles), remain partially exposed and accessible to  $\text{Ag}^+$  ions. Thus, the nucleation of silver particles is initiated on the available fragments of the platinum particle. Then, due to the strong Ag–Ag affinity (stronger than Ag–Pt), further growth of the silver particle occurs in only one place, resulting in the formation of a single silver particle [31,32].

As a result of the performed platinum and Janus nanoparticles syntheses, 3 series of samples were obtained: platinum NPs and two types of Pt–Ag JNPs differing in the size of the silver particle. Table 1 shows the sample label, composition, the amount of added silver precursor, the mass ratio of platinum to silver (calculated based on ICP-OES studies (Table S1)) and the visualization of structure based on TEM analysis.

### 3.1. Morphology

The platinum NPs obtained in the first step of synthesis were characterized by a cubic shape (Fig. 2a) and particle size in the range of 16–40 nm, of which most particles had a size of about 20–30 nm (Fig. 2b). An interplanar spacing of 0.227 nm observed for the Pt NPs was consistent with the {111} crystallographic plane of face-centered cubic (fcc) platinum [33,34] but it is worth emphasizing that the plane data were visible depending on the crystal orientation. The FFT pattern confirmed that the Pt crystal faces formed {002} planes, thus the obtained Pt particles were oriented in the [100] zone axis (Fig. 2c). TEM with EDS examination confirmed the homogeneity of the sample, indicating the unambiguous presence of platinum structures (Fig. 2d).

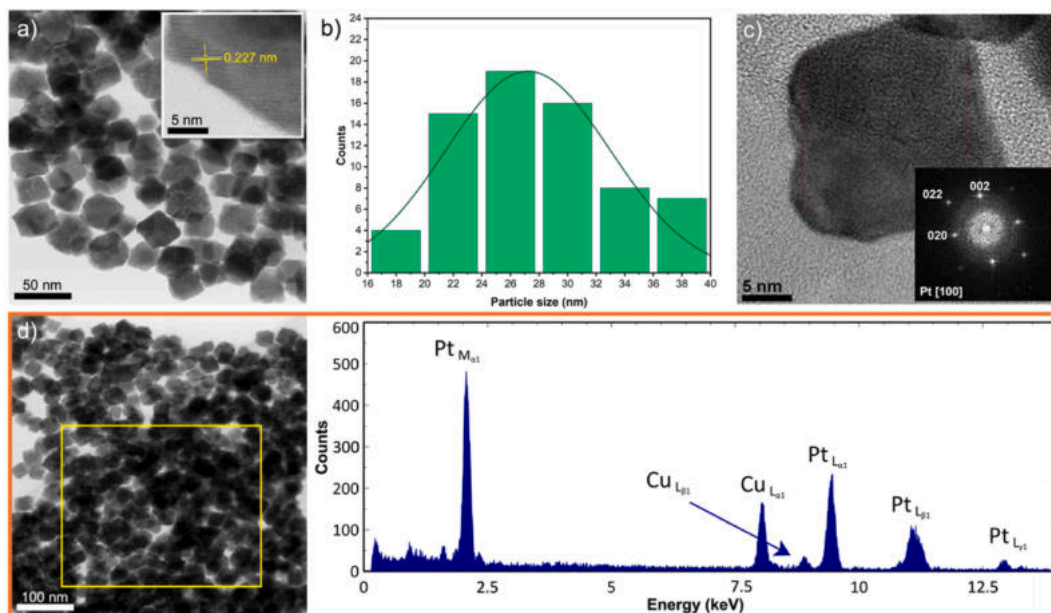


Fig. 2. a) TEM image with inset presenting interplanar distance spacing, b) particle size distribution and c) FFT pattern, d) TEM with EDS analysis of Pt NPs.

As a result of the second step of the synthesis, two series of structures differing in morphology were obtained, presented in Fig. 3. The basis of both structures was cubic platinum NPs (obtained in the first step of the synthesis). After adding 0.572 ml or 0.772 ml of  $\text{AgNO}_3$  to the reaction mixture, a single silver NPs grew on the surface of the platinum nanocube, which was confirmed by TEM microscopic analysis. In the case of adding 0.572 ml of  $\text{AgNO}_3$  to the synthesis, the silver NPs formed on the platinum surface exhibited size of approximately 20–50 nm and a shape resembling a sphere. Increasing the amount of silver precursor to 0.772 ml led to the formation of silver NPs with larger sizes (approximately 60–100 nm) and a more irregular shape. The size of the platinum in the Janus structure did not change, the particle size ranged from 16 to 40 nm, with most particles being about 20–30 nm in diameter.

Elemental mapping (Fig. 3e,f,j,k) and EDS analysis (Fig. S1) of Pt–Ag JNPs samples confirmed the presence of two elements in the structure: platinum and silver and also confirmed the heterogeneous distribution of these metals in the Janus particle.

An attempt was also made to obtain Pt–Ag JNPs, in which the silver nanoparticles would be smaller than the platinum nanoparticles. For this purpose, a series of syntheses was carried out, in which individual process parameters were modified: shorter reaction time (20 min and 1 h), lower  $\text{AgNO}_3$  concentration (5 mM), smaller or larger amount of  $\text{Na}_2\text{S}$  (0.5 ml or 1.5 ml), smaller amount of  $\text{AgNO}_3$  (0.372 ml), lower temperature (40 °C and 60 °C). Unfortunately, none of the syntheses carried out in this way allowed obtaining Pt–Ag structures in which the silver nanoparticles would be smaller than the platinum nanoparticles (see Fig. S2). Therefore, further studies were continued on the basis of the two previously obtained series.

### 3.2. XRD analysis

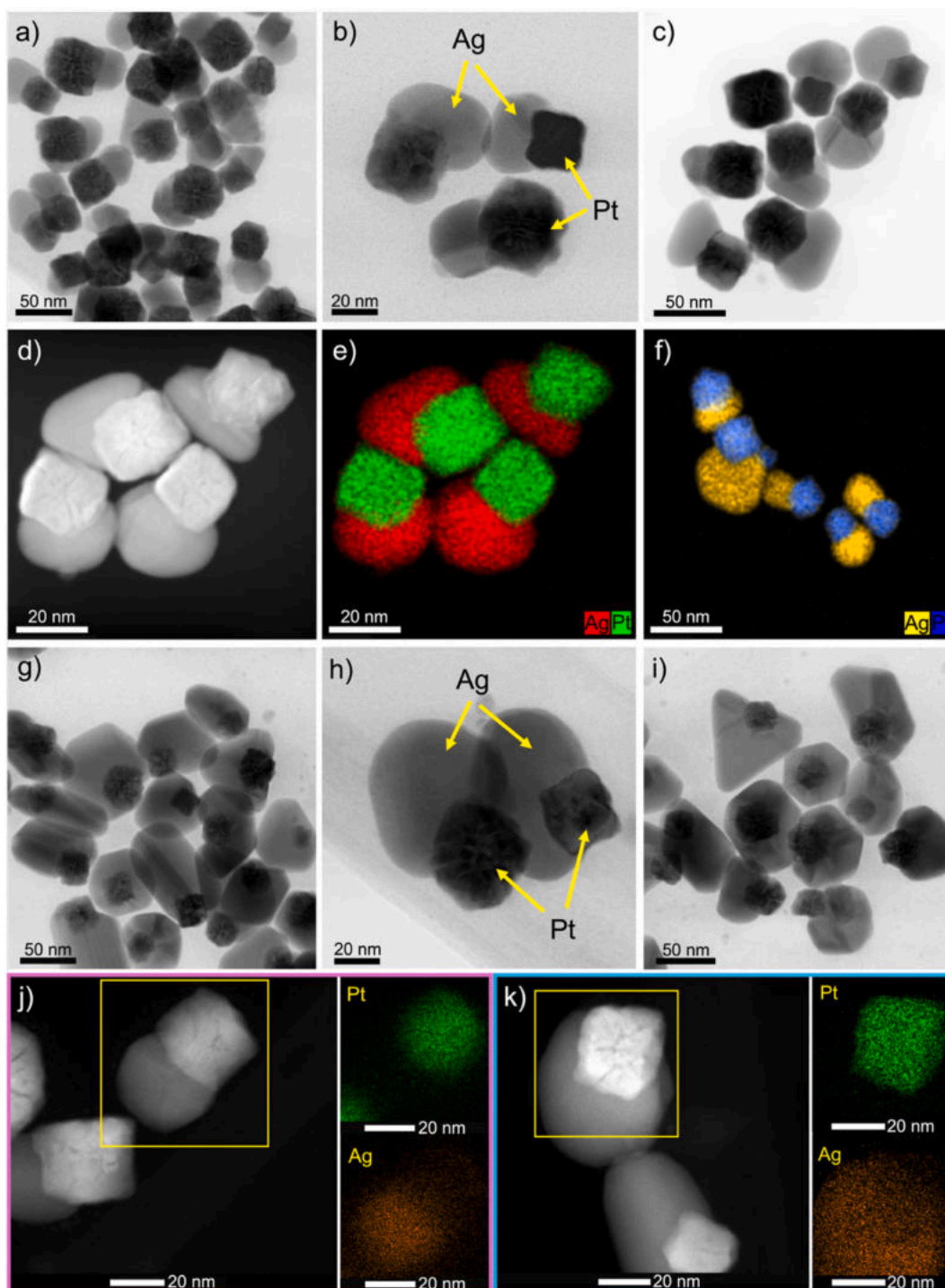
X-ray diffraction study (Fig. 4) of Pt–Ag JNPs samples confirmed the presence of platinum (signals present at angles of 39.83° and 46.28° which correspond to {111} and {200} planes, respectively) and silver (signals present at angles 38.22° and 44.47°) in the structures. The ratio of reflection intensities belonging to individual metals is consistent with the mass ratio of platinum to silver in the tested samples. For the Pt–Ag 1.83:1 sample, the silver reflection has a much lower intensity than the platinum reflection, indicating a low silver content in the sample. In turn, for the Pt–Ag 0.5:1 sample, the silver reflection is much more intense than the platinum reflection, indicating a significant

predominance of silver in the sample.

To investigate the obtained nanoparticles as co-catalysts in the photocatalytic hydrogen generation reaction, a series of samples based on  $\text{SrTiO}_3$  as the basic photocatalyst was prepared (the characterization of unmodified  $\text{SrTiO}_3$  is given in Supporting Information, Figs. S3 and S4). The amount of platinum in relation to  $\text{SrTiO}_3$  was 0.1, 0.5 or 1 wt% (the sample labels of obtained photocatalysts is given in Supporting Information, Table S2). The obtained samples were examined using XRD technique, and the results are shown in Fig. 5. All X-ray diffraction patterns show reflections characteristic of  $\text{SrTiO}_3$ , but the signals confirming the presence of Pt NPs and Pt–Ag JNPs are not visible due to the very low content of these nanoparticles in relation to  $\text{SrTiO}_3$ . The crystallite size and strain were calculated using the Williamson–Hall method (Table S3). Seven reflections of  $\text{SrTiO}_3$  were considered. Their positions are as follows:  $2\theta = 22.6$  deg., 32.2 deg., 39.7 deg., 46.2 deg., 52.0 deg., 57.4 deg and 67.5 deg. The calculated crystallite size was found to be between 39 and 51 nm, with a standard deviation of between 2 and 9 nm. Similarly, the strain value varied from 0.08% to 0.17%.

### 3.3. Optical properties

The successful synthesis of Pt NPs was confirmed by a distinct color change in the precursor suspension from red to dark gray, accompanied by the prominent emergence of a strong peak with a maximum at 276 nm in the UV-Vis spectrum, as shown in Fig. 6. The narrow absorption peak observed between 210 and 320 nm further indicates the formation of platinum nanoparticles. This absorption profile is characteristic for the monodispersed Pt NPs [35]. It can be seen that the Janus Pt–Ag sample exhibits a band characteristic for cubic platinum, as well as a surface plasmon resonance (SPR) band attributed to the spherical silver particles. The position of the SPR band is strongly dependent on the size of the silver nanoparticles in the Janus Pt–Ag structure. It was observed that the Pt–Ag 0.5:1 sample displays a distinct SPR band around 450 nm, corresponding to silver particles with an average size in the range of 60–100 nm. This explains the relatively broad band, with a full width at half maximum (FWHM) of approximately 150 nm, which indicates higher polydispersity of the particles. For spherical Ag NPs increasing particle size causes a red shift and broadening of the dipolar LSPR due to dynamic depolarization and radiative damping [36,37]. Paramell et al. showed that an SPR band at 450 nm is characteristic of silver NPs approximately 74 nm in diameter [38]. It can be observed that



**Fig. 3.** a-d) TEM images with e,f,j) elemental mapping of Pt–Ag<sub>1.83:1</sub> JNPs sample and g-i) TEM images with k) elemental mapping of Pt–Ag<sub>0.5:1</sub> JNPs sample.

the platinum sample Pt–Ag<sub>1.83:1</sub> does not exhibit a well-defined SPR band in the visible region. Similar results were observed by Dao et al. [39]. This is due to the lower silver content in the sample.

Fig. 7 shows the Kubelka-Munk (K-M) function UV-Vis reflectance spectra for a series of SrTiO<sub>3</sub> based powders modified with platinum NPs at different weight contents (0.1%, 0.5%, and 1%), as well as Janus-type Pt–Ag metallic particles used as co-catalysts with varying Pt:Ag molar ratios (1.83:1 and 0.5:1). In the case of the SrTiO<sub>3</sub>@Pt samples, distinct absorption in the ultraviolet range (250–400 nm), typical for SrTiO<sub>3</sub> is observed. It was noted that increasing the Pt content leads to enhanced absorbance extending into the visible light region [40,41]. The

corresponding colors of the composite powders are shown in Fig. 7b. As the Pt content increases in the SrTiO<sub>3</sub>@Pt samples, the color changes from light gray to dark gray, which further confirms the slight shift in absorption behavior.

For the SrTiO<sub>3</sub>@Pt–Ag<sub>1.83:1</sub> and SrTiO<sub>3</sub>@Pt–Ag<sub>0.5:1</sub> samples, absorption in the visible light range (400–800 nm) is significantly more intense compared to the Pt-only samples. Although no distinct peak is observed, the overall increase in absorbance between 400 and 600 nm suggests enhanced visible light absorption, which may be attributed to the surface plasmon resonance of silver. The strongest absorption is observed for the Pt–Ag system with a 0.5:1 ratio and 1 wt% loading Pt

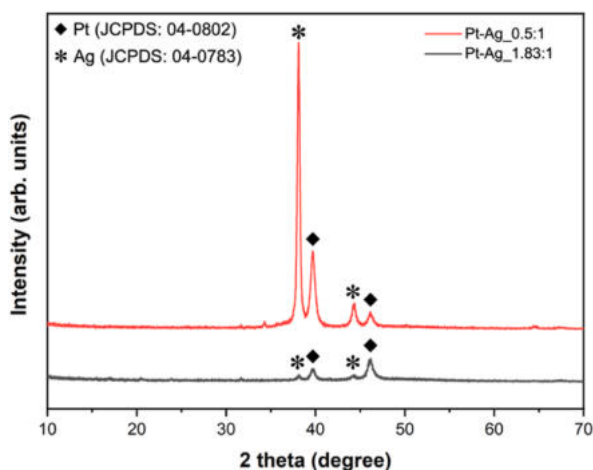


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for Pt-Ag<sub>0.5:1</sub> and Pt-Ag<sub>1.83:1</sub> Janus nanoparticles.

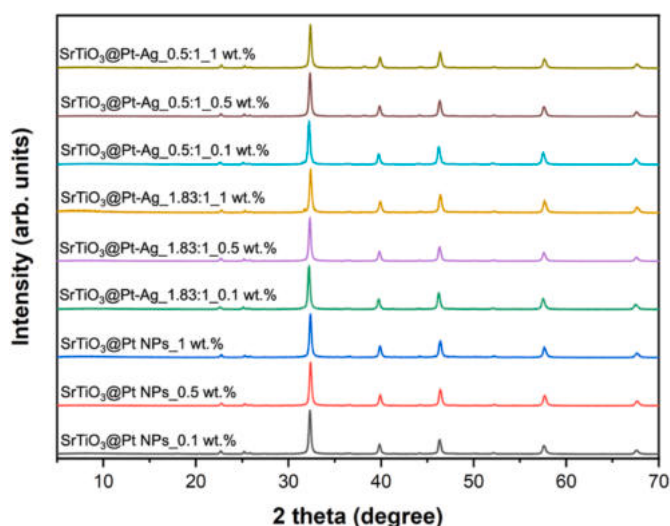


Fig. 5. X-ray diffraction patterns for SrTiO<sub>3</sub>@Pt NPs and SrTiO<sub>3</sub>@Pt-Ag.

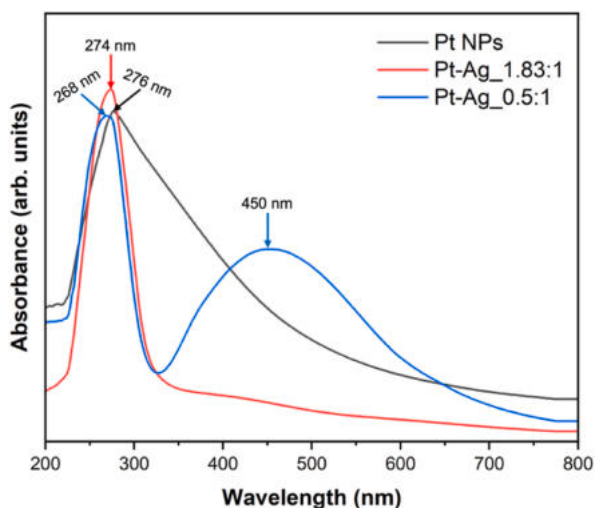


Fig. 6. UV-Vis absorption spectra for Pt NPs, Pt-Ag<sub>0.5:1</sub> and Pt-Ag<sub>1.83:1</sub> Janus nanoparticles.

relative to SrTiO<sub>3</sub>. Fig. 7b presents photographs of the powder samples, clearly showing a color change from light gray (0.1 wt%) to dark gray or nearly black (1 wt%). This gradual darkening correlates well with the increased visible light absorption observed in the UV-Vis spectra.

#### 3.4. XPS analysis

X-ray photoelectron spectroscopy was performed to evaluate chemical composition of studied samples. The main signals observed in the survey spectra of the platinum nanoparticles (Pt NPs sample) are Pt4f, O1s, C1s and I3d peaks centered at around 71, 530, 285 and 619 eV, respectively. The binding energy of the Pt4f<sub>7/2</sub> was 70.4 eV, corresponding to Pt(0) [42] (Fig. 8a). Both platinum Pt4f and silver Ag3d core signals are found in Pt-Ag JNPs samples. The Pt4f<sub>7/2</sub> peak position is at around 70.4 eV BE, similar to the Pt nanoparticles sample, suggesting that platinum is present as a metal. The Ag3d<sub>5/2</sub> peak is found at 367.7 eV BE in both Pt-Ag JNPs samples, which could be attributed to a metal state of the Ag NPs surface (Fig. 8b) [43,44].

#### 4. Photocatalytic performance

Fig. 9a and c presents the photocatalytic activity of SrTiO<sub>3</sub> based materials modified with co-catalysts: Pt NPs and Pt-Ag JNPs with different mass ratios (Pt:Ag 1.83:1 and 0.5:1) and loadings of Pt relative to SrTiO<sub>3</sub> (0.1 wt%, 0.5 wt% and 1 wt%) in the hydrogen evolution reaction under UV-Vis light irradiation. It was shown that modification with noble metal co-catalysts (cubic platinum and Janus Pt-Ag particles in different mass ratios) significantly enhanced the photocatalytic activity compared to unmodified SrTiO<sub>3</sub> (Fig. 9a). Moreover, SrTiO<sub>3</sub> modified with the Janus Pt-Ag co-catalyst (samples SrTiO<sub>3</sub>@Pt-Ag<sub>1.83:1</sub> and SrTiO<sub>3</sub>@Pt-Ag<sub>0.5:1</sub>) exhibited higher hydrogen generation efficiency than SrTiO<sub>3</sub> modified with cubic Pt NPs. This highlights the synergistic effect of the two metals, as the combination of Pt and Ag in bimetallic NPs generates a synergistic interaction that allows the system to outperform photocatalysts containing only single-metal co-catalysts.

Due to their high work functions and low Fermi levels, noble metals such as Pt and Ag are widely employed as effective co-catalysts in photocatalytic systems. Upon contact with n-type semiconductor, they form a Schottky junction that facilitates the capture of photogenerated electrons. The resulting Schottky barrier suppresses the rapid recombination of photoinduced charge carriers and significantly enhances photocatalytic efficiency [45]. At the SrTiO<sub>3</sub>@Ag interface, the Schottky barrier height is approximately 1.7 eV, determined by the difference between the work function of Pt (5.7 eV) and the electron affinity of SrTiO<sub>3</sub> (4.0 eV) [46]. In contrast, the Schottky barrier formed at the SrTiO<sub>3</sub>@Ag interface is considerably lower (0.26 eV) due to the smaller work function of Ag (4.26 eV). The incorporation of Pt-Ag JNPs on SrTiO<sub>3</sub> results in metal/semiconductor junctions with different effective Schottky barrier heights associated with the Pt and Ag. This configuration promotes more efficient charge separation and directional electron transfer, thereby minimizing charge recombination and maximizing photocatalytic activity (Fig. 9d). The photocatalytic mechanism of the SrTiO<sub>3</sub>@Pt-Ag system is primarily governed by the Schottky junctions formed between the noble metals and the semiconductor. As illustrated in Fig. 9, the work functions of Ag (4.26 eV) and Pt (5.7 eV) are higher than that of SrTiO<sub>3</sub>, leading to an upward band bending of the semiconductor upon contact with the metals.

Under light irradiation, photogenerated electrons in the conduction band of SrTiO<sub>3</sub> are transferred to the Pt-Ag across the Schottky barrier. Due to the presence of this barrier, the accumulated electrons are effectively trapped at the metal sites and cannot readily flow back into the semiconductor, thereby suppressing electron-hole recombination. This enhanced charge separation accelerates interfacial charge-transfer kinetics and results in significantly improved photocatalytic H<sub>2</sub> evolution performance of the SrTiO<sub>3</sub>@Pt-Ag. Similar observations regarding

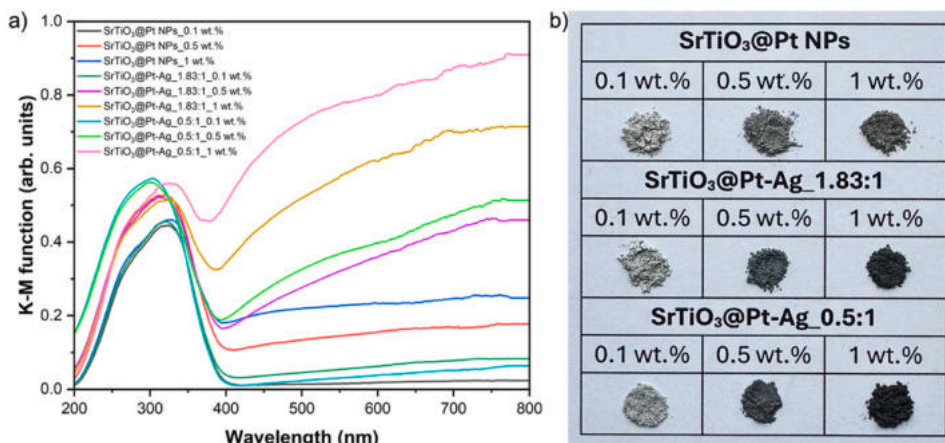


Fig. 7. a) UV-Vis absorption spectra b) image of obtained samples for SrTiO<sub>3</sub>@Pt NPs and SrTiO<sub>3</sub>@Pt-Ag

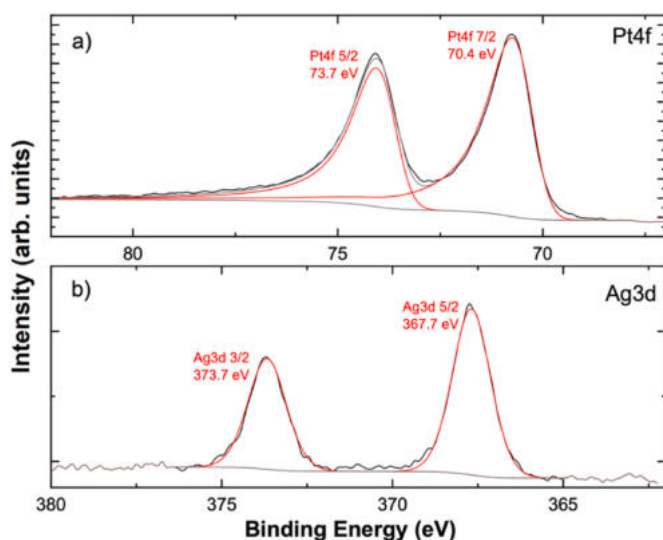


Fig. 8. XPS spectra of the a) platinum - Pt4f spectrum for the Pt NPs sample, and b) silver - Ag3d spectrum for the Pt-Ag 1.83:1 JNPs.

the beneficial effect of bimetallic AgPt NPs on the Schottky barrier height have also been reported in the literature for TiO<sub>2</sub>-AgPt systems [47].

The highest hydrogen generation efficiency of 218 μmol/g<sub>cat</sub> was observed for the SrTiO<sub>3</sub>@Pt-Ag 1.83:1 sample with a co-catalyst loading of 0.5 wt%. This indicates that Janus particles composed of smaller silver domains (20-50 nm) represent the most promising co-catalyst. According to the literature, the size and structure of bimetallic NPs are crucial factors in determining their performance as co-catalysts. A small particle size is always more desirable for a co-catalyst, as it maximizes the number of active sites and improves the utilization of the metals. The use of different co-catalysts resulted in varying H<sub>2</sub> photogeneration efficiencies, following the trend: Pt-Ag JNPs (size of Ag~20-50 nm) > Pt-Ag JNPs (size of Ag~60-100 nm) > Pt NPs. Fig. 9b shows the photostability test of the most active sample SrTiO<sub>3</sub>@Pt-Ag 1.83:1 under continuous UV-Vis light irradiation for 20 h. The amount of hydrogen evolved was recorded at regular intervals. It can be observed that the H<sub>2</sub> evolution rate increased during the initial hours of irradiation, reaching a maximum value of approximately 400-450 μmol/g<sub>cat</sub> after about 10 h. After this period, the hydrogen production rate stabilized, indicating that the photocatalyst maintained good stability and activity over prolonged operation. The absence of a significant decrease in hydrogen evolution efficiency demonstrates the

photochemical robustness of the SrTiO<sub>3</sub>@Pt-Ag 1.83:1 system under the tested conditions. XRD analysis of the sample after 20 h of the photostability test showed no detectable changes in the crystal structure of SrTiO<sub>3</sub> (Fig. S5). TEM images combined with EDS analysis of the most active sample (SrTiO<sub>3</sub>@Pt-Ag 1.83:1\_0.5 wt%) recorded before the photocatalytic reaction (Fig. S6) and after 20 h of reaction (Fig. S7) indicate that the overall nanoparticle morphology and the spatial distribution of Pt and Ag remain largely preserved after prolonged UV-Vis irradiation in a 10% TEOA aqueous solution.

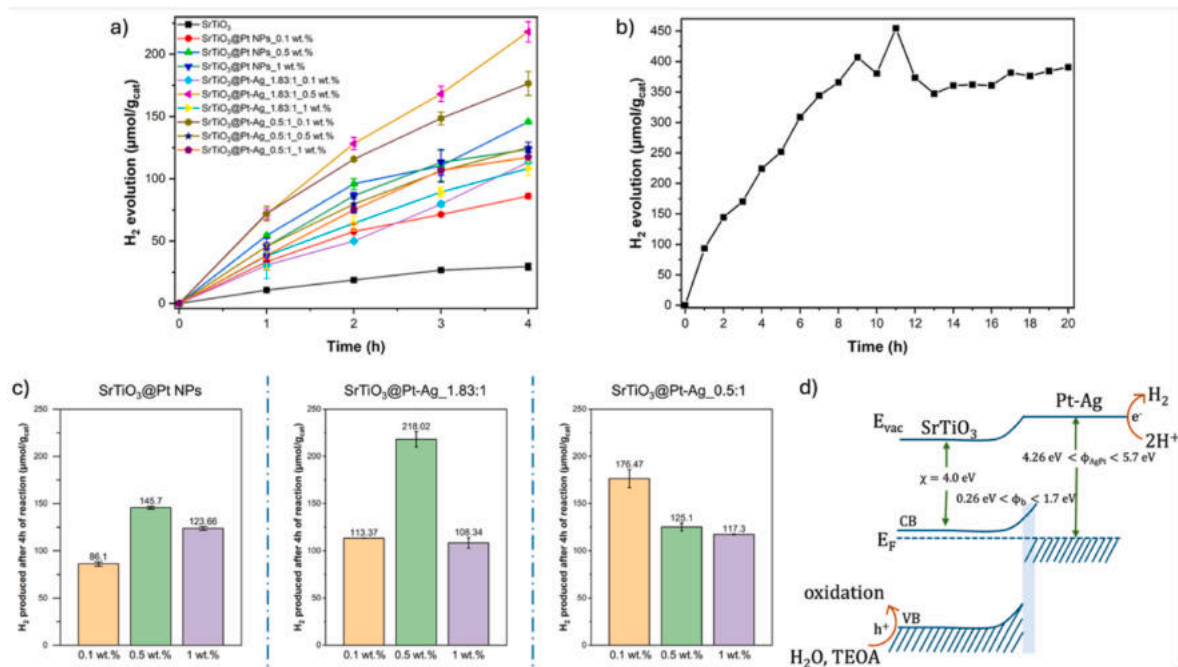
However, ICP-MS analysis reveals a partial loss of noble metals during the photocatalytic process. The Pt and Ag concentrations decreased from 154 mg/kg and 102 mg/kg before the reaction to 103 mg/kg and 30 mg/kg, respectively, after 20 h of irradiation. This indicates partial leaching of both metals from the SrTiO<sub>3</sub> surface.

Research on other composites containing SrTiO<sub>3</sub> and Pt or Ag demonstrates that surface modification with these metals significantly increases activity in photocatalytic hydrogen generation. However, previous work has primarily relied on SrTiO<sub>3</sub> photocatalysts modified with one of these metals, obtained by photodeposition, often directly before the reaction begins (see Table S4). To the best of our knowledge, photocatalysts containing SrTiO<sub>3</sub> and both Pt and Ag nanoparticles, especially in the form of Janus particles, have not been used in H<sub>2</sub> evolution reactions.

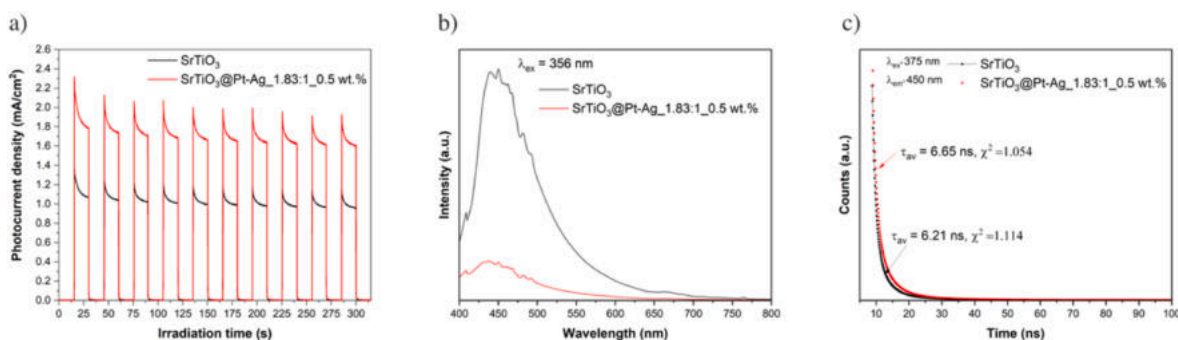
The photocurrent response curves (Fig. 10a) show that the SrTiO<sub>3</sub>@Pt-Ag 1.83:1\_0.5 wt% electrode delivers a markedly higher and more stable photocurrent density under chopped visible-light irradiation compared to pristine SrTiO<sub>3</sub>. This enhancement can be attributed to more efficient separation and interfacial transfer of photogenerated charge carriers enabled by the Pt-Ag Janus co-catalyst. The PL emission spectra (Fig. 10b) further support this behavior, as the modified sample displays a pronounced quenching of PL intensity, indicative of suppressed radiative electron-hole recombination. Consistently, time-resolved PL measurements (Fig. 10c) show a longer average lifetime for SrTiO<sub>3</sub>@Pt-Ag 1.83:1\_0.5 wt% compared with pristine SrTiO<sub>3</sub>, confirming reduced recombination losses. These observations align with previous reports demonstrating that Pt promotes charge utilization at catalytic sites while Ag facilitates electron mobility, their combined presence in a Janus co-catalyst amplifies carrier separation efficiency and photocatalytic response [25,48,49].

## 5. Janus nanomotor motion

One of the samples (Pt-Ag 1.83:1) was selected to evaluate the motion of nanomotors in a 10% (v/v) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> environment. Fig. 11 shows the autonomous motion of Pt-Ag Janus nanomotors (sample Pt-Ag 1.83:1) in a 10% (v/v) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution, observed *in-situ* using liquid-cell transmission electron microscopy (LC-TEM) (see



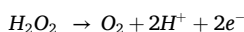
**Fig. 9.** a, c) Hydrogen evolution photoactivity under UV-Vis irradiation, b) long-term photostability of the most active sample (SrTiO<sub>3</sub>@Pt-Ag\_1.83:1\_0.5 wt%), and d) schematic energy-band diagram for SrTiO<sub>3</sub>@Pt-Ag.  $E_{vac}$ ,  $E_F$ ,  $\phi_{AgPt}$ ,  $\phi_b$ ,  $\chi$  denote vacuum level, Fermi level, work function of metal, Schottky barrier height, and electron affinity of the SrTiO<sub>3</sub>, respectively (in eV).



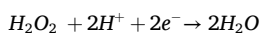
**Fig. 10.** (a) Transient photocurrent responses, (b) emission spectra ( $\lambda_{ex} = 356$  nm), (c) time-resolved PL decay curves ( $\lambda_{ex} = 375$  nm) of pristine SrTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub>@Pt-Ag\_1.83:1\_0.5 wt% electrodes.

supplementary Video S1). Fig. 11a displays the trajectory of a representative Pt-Ag\_1.83:1 nanomotors, with its position at each time point marked by a red dashed ellipse, illustrating directional self-propulsion. Fig. 11b shows the motion of a second nanomotor, confirming the reproducibility of the movement under identical experimental conditions. The movement of Pt-Ag JNPs in hydrogen peroxide solution is primarily attributed to a self-electrophoretic propulsion mechanism [50] (see Fig. 12).

For Pt-Ag JNPs in hydrogen peroxide, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> undergoes redox reactions at the anode (silver) and cathode (platinum). Oxidation reaction occurs at the silver to produce protons:



and at the platinum protons are consumed, causing the asymmetric distribution of the proton from silver versus platinum side:

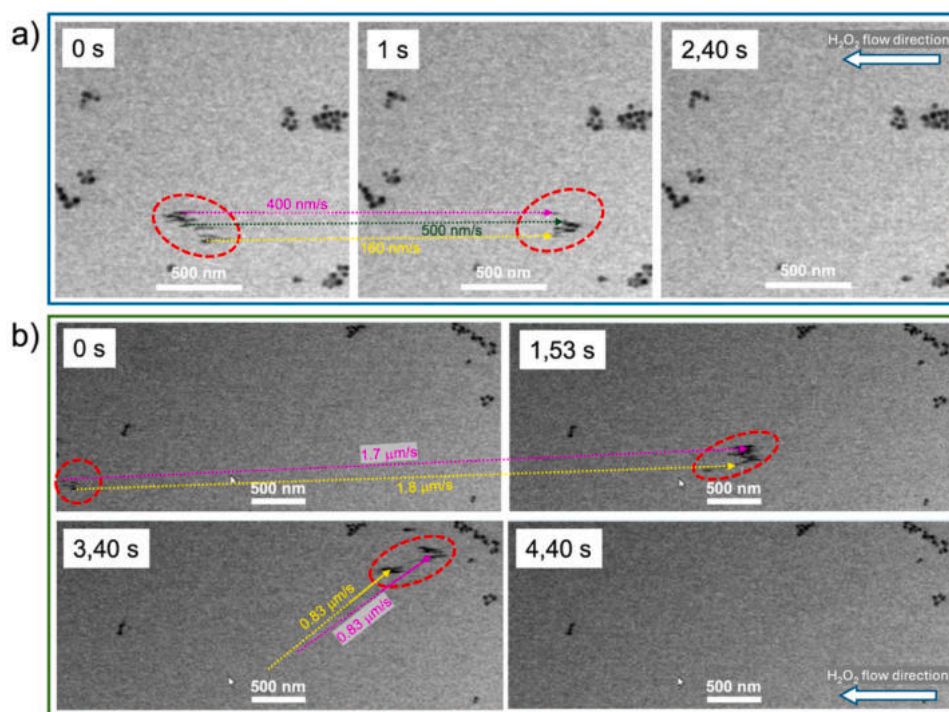


Thus, a local electric field is generated from silver to platinum, which can cause the charged JNPs to move under the action of the electric field. As long as the chemical reaction can produce such an asymmetric ion

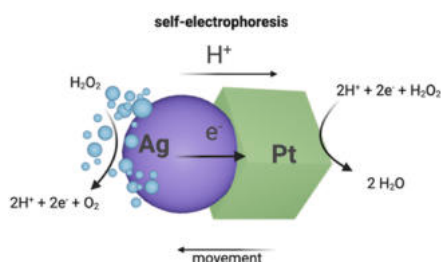
distribution, the movement of the nanoparticles can be driven.

## 6. Conclusions

In this study, we successfully synthesized Pt-Ag JNPs with well-defined asymmetric morphology, combining cubic platinum domains with spherical silver components of varying sizes. The obtained Janus type NPs exhibit a unique combination of properties that enables their application in two distinct areas: as efficient co-catalysts for photocatalytic hydrogen generation and as chemically powered nanomotors. Introducing noble metal co-catalysts, such as cubic Pt and Janus Pt-Ag particles, greatly amplified the hydrogen evolution performance of SrTiO<sub>3</sub>-based photocatalysts. Moreover, SrTiO<sub>3</sub> modified with the Janus Pt-Ag co-catalyst (samples SrTiO<sub>3</sub>@Pt-Ag\_1.83:1 and SrTiO<sub>3</sub>@Pt-Ag\_0.5:1) exhibited higher hydrogen generation efficiency than SrTiO<sub>3</sub> modified with cubic Pt NPs. This highlights the synergistic effect of the two metals, as the combination of Pt and Ag in bimetallic nanoparticles generates a synergistic interaction that allows the system to outperform photocatalysts containing only single-metal co-catalysts. The interesting thing was that the efficiency of hydrogen



**Fig. 11.** STEM bright field images acquired during the *in-situ* LC-TEM experiment showing motion of Pt-Ag Janus nanomotors in 10% (v/v)  $\text{H}_2\text{O}_2$  solution. (a) Sequential snapshots of a representative Pt-Ag 1.83:1 nanomotors demonstrate directional self-propelled motion; the red dashed ellipse highlights the particle at each timepoint. (b) A second Janus nanoparticles displays similar directional movement, confirming the reproducibility of the observed propulsion. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)



**Fig. 12.** Scheme of the self-electrophoretic propulsion mechanism of Pt-Ag Janus nanomotor.

photogeneration of different co-catalysts decreased in following order: Pt-Ag JNPs (size of Ag~20-50 nm) > Pt-Ag JNPs (size of Ag~60-100 nm) > Pt NPs. Additionally, the Pt-Ag JNPs also exhibited excellent photostability under continuous UV-Vis irradiation, maintaining high hydrogen evolution efficiency over 20 h.

Moreover, the enhanced photocatalytic activity of the Janus Pt-Ag co-catalyst is further substantiated by its superior photoelectrochemical performance. The  $\text{SrTiO}_3/\text{Pt-Ag}_{1.83:1_0.5}$  wt% electrode exhibited markedly higher and more stable photocurrent density under chopped visible-light irradiation compared to pristine  $\text{SrTiO}_3$ , accompanied by pronounced PL quenching and an extended charge-carrier lifetime. These results confirm that the Janus Pt-Ag architecture significantly improves charge separation and suppresses electron-hole recombination, further reinforcing its advantage over single-metal co-catalysts and emphasizing its strong potential for high-efficiency solar-driven hydrogen production.

Furthermore, real-time *in-situ* LC-TEM imaging confirmed the motion of Pt-Ag Janus nanomotors via self-electrophoretic propulsion in  $\text{H}_2\text{O}_2$  solution. The asymmetric structure proved essential for generating localized electric fields that drive directional motion. Altogether, this work demonstrates a rational strategy for the synthesis and application

of asymmetric nanomaterials, offering significant potential for future technologies in solar-to-hydrogen energy conversion and nanomotors, which can be used in the medicine field.

#### CRediT authorship contribution statement

**Hanna Zagórska:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Validation, Methodology, Investigation, Data curation. **Paweł Mazierski:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Validation, Methodology, Investigation. **Krzysztof Matus:** Methodology, Investigation. **Mirosława Pawlyta:** Writing – review & editing, Visualization, Validation, Methodology, Investigation. **Magdalena Parlińska-Wojtan:** Writing – review & editing, Methodology, Investigation. **Joanna Depciuch:** Investigation. **Kostiantyn Nikiforow:** Writing – original draft, Visualization, Methodology, Investigation. **Tomasz Klimczuk:** Validation, Methodology, Investigation. **Adriana Zaleska-Medynska:** Writing – review & editing, Supervision, Resources. **Anna Gołębiewska:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Validation, Supervision, Methodology, Investigation, Data curation, Conceptualization.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgements

The authors thank the Institute of Engineering Materials and Biomaterials of the Silesian University of Technology Poland for the use of the Titan FEI TEM instrument and the Biological and Chemical Research Centre, University of Warsaw Poland for the use of the Talos F200 FEI TEM instrument, built within the project co-financed by the European

Union from the European Regional Development Fund under the Operational Program Innovative Economy, 2007–2013.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2026.154272>.

## References

- Wang Z, Li C, Domen K. Recent developments in heterogeneous photocatalysts for solar-driven overall water splitting. *Chem Soc Rev* 2019;48:2109–25. <https://doi.org/10.1039/c8cs00542g>.
- Trang TNQ, Nam ND, Ngoc Tu LT, Quoc HP, Van Man T, Ho VTT, et al. In situ spatial charge separation of an Ir@TiO<sub>2</sub> multiphase photosystem toward highly efficient photocatalytic performance of hydrogen production. *J Phys Chem C* 2020; 124:16961–74. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03590>.
- Nguyen C Van, Trang TNQ, Pham HQ, Thu VTH, Ho VTT. One-step heating hydrothermal of iridium-doped cubic perovskite strontium titanate towards hydrogen evolution. *Mater Lett* 2021;282:128686. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128686>.
- Nazir MA, Najam T, Altaf M, Ahmad K, Hossain I, Assiri MA, et al. Tuning the photocatalytic hydrogen production via co-catalyst engineering. *J Alloys Compd* 2024;990:174378. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174378>.
- Cao S, Shen B, Huang Q, Chen Z. Effect of sacrificial agents on the dispersion of metal cocatalysts for photocatalytic hydrogen evolution. *Appl Surf Sci* 2018;442: 361–7. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.105>.
- Tian L, Guan X, Zong S, Dai A, Qu J. Cocatalysts for photocatalytic overall water splitting: a mini review. *Catalysts* 2023;13. <https://doi.org/10.3390/catal13020355>.
- Cao S, Chan TS, Lu YR, Shi X, Fu B, Wu Z, et al. Photocatalytic pure water splitting with high efficiency and value by Pt/porous brookite TiO<sub>2</sub> nanoflutes. *Nano Energy* 2020;67. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104287>.
- Ohnuma A, Torimoto T. Utilization of platinum nanoclusters (Pt<sub>n</sub> (n < ca. 15)) as a co-catalyst for photocatalytic hydrogen evolution. *Inorg Chem Commun* 2025;178. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.114461>.
- Li W, shan Chu X, Wang F, Dang Y yan, Liu X yun, Ma T hao, et al. Pd single-atom decorated CdS nanocatalyst for highly efficient overall water splitting under simulated solar light. *Appl Catal, B* 2022;304. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.121000>.
- Takata T, Jiang J, Sakata Y, Nakabayashi M, Shibata N, Nandal V, et al. Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity. *Nature* 2020;581:411–4. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2278-9>.
- Zhang X, Gao D, Zhu B, Cheng B, Yu J, Yu H. Enhancing photocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production with Au co-catalysts through electronic structure modification. *Nat Commun* 2024;15. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-47624-7>.
- Irie H, Yoda M, Takashima T, Osaki J. Silver cocatalyst-concentration dependence of overall water splitting performance over silver-inserted solid-state heterojunction photocatalyst composed of zinc rhodium oxide and bismuth vanadium oxide. *Appl Catal, B* 2021;284. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119744>.
- Nguyen PN, Tran TQN, Le KH, Khong DT, Pham HP, Dang QV, et al. Eco-synthesis of green silver nanoparticles using natural extracts and its application as co-catalyst in photocatalytic hydrogen production. *RSC Adv* 2024;14:31036–46. <https://doi.org/10.1039/d4ra05675b>.
- Colmenares JC, Magdziarz A, Aramandia MA, Marinas A, Marinas JM, Urbano FJ, et al. Influence of the strong metal support interaction effect (SMSI) of Pt/TiO<sub>2</sub> and Pd/TiO<sub>2</sub> systems in the photocatalytic biohydrogen production from glucose solution. *Catal Commun* 2011;16:1–6. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.09.003>.
- Luo M, Lu P, Yao W, Huang C, Xu Q, Wu Q, et al. Shape and composition effects on photocatalytic hydrogen production for Pt-Pd alloy cocatalysts. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016;8:20667–74. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b04388>.
- Fan Z, Xu Q, Wang Y, Cao Y, Zeng X, Xie Y, et al. Electron regulation accelerates photocatalytic hydrogen evolution for bimetallic Pt, Au on CdS nanorods. *Chem Eng J* 2025;511. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.162016>.
- Ding F, Yu H, Tu R, Li S, Chen L, Li B, et al. Engineering Au-Pt atomic alloy cocatalysts for enhanced H<sub>2</sub> production from photo-reforming of lignocellulosic biomass wastes. *Chem Eng J* 2024;496. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.154260>.
- Zhao Y, Liu P, Liu W, Lv H, Peng Z, Han C, et al. AuPt bimetallic loaded defect state g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> enhances photocatalytic H<sub>2</sub> evolution: exploring synergistic effects and charge transfer mechanisms. *Sep Purif Technol* 2025;354:128884. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128884>.
- Faizan M, Khan AU, Tahir K, Almarhoon ZM, Khan ZUH, Alkudaisi NA, et al. Platinum and gold activated ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanomaterials for boosting photocatalytic inhibition of bacteria under visible light. *Mater Today Commun* 2024;38:108383. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.108383>.
- Wang Z, Wang H, Shi Y, Liu C, Wu L, Liang S. Surface engineering improving selective hydrogenation of p-chloronitrobenzene over AuPt alloy/SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ultrathin nanosheets under visible light. *Chem Eng Sci* 2022;262. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117936>.
- Niu F, He Q, Wu S, Guo C, Lei W, Shen Y. Bimetallic ratio strategy for efficient photocatalytic hydrogen production. *Russ J Gen Chem* 2023;93:2185–91. <https://doi.org/10.1134/S1070363223080273>.
- Bhunia K, Chandra M, Khilari S, Pradhan D. Bimetallic PtAu alloy nanoparticles-integrated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hybrid as an efficient photocatalyst for water-to-hydrogen conversion. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019;11:478–88. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b12183>.
- Li W, Chen W, Guo J, Wu C. One-pot synthesis of porous Ag@Pt core-shell cocatalysts on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> production from lignocellulose reforming. *New J Chem* 2025;49:2372–81. <https://doi.org/10.1039/D4NJ04749D>.
- Zhou G, Zhang L, Xia Y, Yin W, Zhu X, Hou J, et al. Remarkably enhanced hydrogen evolution of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheet under simulated sunlight via AgPt alloy co-catalyst with low amount of Pt. *J Clean Prod* 2024;434. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139950>.
- Dong P, Meng C, Yan Y, Zhang B, Wang W, Xi X, et al. Ag–Pt bimetallic composite supported on defective C<sub>3</sub>N<sub>x</sub> nanosheets for plasmon hot electron-mediated photocatalytic H<sub>2</sub> evolution. *Int J Hydrogen Energy* 2023;48:18670–84. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.357>.
- Jaramillo TF, Jørgensen KP, Bonde J, Nielsen JH, Horch S, Chorkendorff I. Identification of active edge sites for electrochemical H<sub>2</sub> evolution from MoS<sub>2</sub> nanocatalysts. *Science* (1979) 2007;317:100–2. <https://doi.org/10.1126/science.1141483>.
- Cheng L, Li Y, Chen A, Zhu Y, Li C. Subnano-sized Pt–Au alloyed clusters as enhanced cocatalyst for photocatalytic hydrogen evolution. *Chem Asian J* 2019;14: 2112–5. <https://doi.org/10.1002/asia.201900453>.
- Zhou G, Zhang L, Xia Y, Yin W, Zhu X, Hou J, et al. Remarkably enhanced hydrogen evolution of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheet under simulated sunlight via AgPt alloy co-catalyst with low amount of Pt. *J Clean Prod* 2024;434:139950. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139950>.
- Nevárez Martínez MC, Cavdar O, Haliński ŁP, Miodyńska M, Parnicka P, Bajorowicz B, et al. Hydrogen detection during photocatalytic water splitting: a tutorial. *Int J Hydrogen Energy* 2022;47:15783–8. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.050>.
- Zaleska-Medynska A, Marchelek M, Diak M, Grabowska E. Noble metal-based bimetallic nanoparticles: the effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties. *Adv Colloid Interface Sci* 2016;229:80–107. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.12.008>.
- Xu H, Wiley BJ. The roles of citrate and defects in the anisotropic growth of Ag nanostructures. *Chem Mater* 2021;33:8301–11. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c02474>.
- Zheng G, Mourdikoudis S, Zhang Z. Plasmonic metallic heteromeric nanostructures. *Small* 2020;16. <https://doi.org/10.1002/smll.202002588>.
- Kim C, Kim SS, Yang S, Han JW, Lee H. In situ shaping of Pt nanoparticles directly overgrown on carbon supports. *Chem Commun* 2012;48:6396. <https://doi.org/10.1039/c2cc33126n>.
- Bayati M, Schiffrin DJ. Hybrid Pt nanostructures by metallization of organic films. *J Phys Chem C* 2013;117:22746–55. <https://doi.org/10.1021/jp406370c>.
- Thahab SM, Abo Nasria AH, Hussain S. Formation of Fe, Pt and (Pt/Fe) ultra-fine metal nanoparticles in different solution polarity prepared by Nd-YAG pulsed laser. *J Phys, Conf Ser* 2020;1535:012040. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1535/1/012040>.
- Kelly KL, Coronado E, Zhao LL, Schatz GC. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. *J Phys Chem B* 2003;107:668–77. <https://doi.org/10.1021/jp026731y>.
- Mcoyi MP, Mpofo KT, Sekhwama M, Mthunzi-Kufa P. Developments in localized surface plasmon resonance. *Plasmonics* 2024;20:5481–520. <https://doi.org/10.1007/s11468-024-02620-x>.
- Paramelle D, Sadovoy A, Gorelik S, Free P, Hoblej J, Fernig DG. A rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra. *Analyst* 2014;139:4855. <https://doi.org/10.1039/C4AN00978A>.
- Dao ATN, Mott DM, Higashimine K, Maenosono S. Enhanced electronic properties of Pt@Ag heterostructured nanoparticles. *Sensors (Switzerland)* 2013;13:7813–26. <https://doi.org/10.3390/s130607813>.
- Souri AP, Skliri E, Vamvasakis I, Armatas GS, Binas V. Highly active Pt nanoparticles supported on SrTiO<sub>3</sub> for photocatalytic hydrogen production. *Appl Phys A Mater Sci Process* 2024;130. <https://doi.org/10.1007/s00339-024-07967-w>.
- Kim Y, Watanabe M, Takagaki A, Matsuda J, Ishihara T. Spark plasma sintering treatment for introduction of oxygen vacancy in Pt dispersed SrTiO<sub>3</sub> for increasing photocatalytic water splitting activity. *ChemCatChem* 2019;11:6270–4. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901549>.
- National Institute of Standards and Technology. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) database n.d.
- Grzelak A, Jaron T, Majej Z, Michałowski T, Szarek P, Grochala W. Anomalous chemical shifts in X-ray photoelectron spectra of sulfur-containing compounds of silver (I) and (II). *J Electron Spectroscop Relat Phenom* 2015;202:38–45. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2015.02.013>.
- Moulder JFCJ, KRC, Eds. *Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Eden prairie, minn. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp.; 1995.
- Liu Y, Sun Z, Hu YH. Bimetallic cocatalysts for photocatalytic hydrogen production from water. *Chem Eng J* 2021;409. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128250>.
- Lee J, Lin C, Demkov AA. Metal-induced charge transfer, structural distortion, and orbital order in SrTiO<sub>3</sub> thin films. *Phys Rev B* 2013;87:165103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.165103>.

- [47] Jiang Z, Zhu J, Liu D, Wei W, Xie J, Chen M. In situ synthesis of bimetallic Ag/Pt loaded single-crystalline anatase TiO<sub>2</sub> hollow nano-hemispheres and their improved photocatalytic properties. *CrystEngComm* 2014;16:2384. <https://doi.org/10.1039/c3ce41949e>.
- [48] Ichihara F, Pang H, Kako T, Bahnemann DW, Ye J. Photogenerated charge carrier dynamics on Pt-loaded SrTiO<sub>3</sub> nanoparticles studied via transient-absorption spectroscopy. *Nanoscale* 2025;17:2567–76. <https://doi.org/10.1039/D4NR04725G>.
- [49] Maeda K, Domen K. New non-oxide photocatalysts designed for overall water splitting under visible light. *J Phys Chem C* 2007;111:7851–61. <https://doi.org/10.1021/jp070911w>.
- [50] Li Q, Liu L, Huo H, Su L, Wu Y, Lin H, et al. Nanosized Janus AuNR-Pt motor for enhancing NIR-II photoacoustic imaging of deep tumor and Pt<sup>2+</sup> ion-based chemotherapy. *ACS Nano* 2022;16:7947–60. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c00732>.

# Supporting Information

## Multifunctional Pt-Ag Janus nanoparticles: photocatalytic H<sub>2</sub> generation and nanomotors activity observed by *in-situ* LC-TEM

Hanna Zagórska <sup>a</sup>, Paweł Mazierski <sup>a</sup>, Krzysztof Matus <sup>b</sup>, Mirosława Pawlyta <sup>b</sup>, Magdalena Parlińska-Wojtan <sup>c</sup>, Joanna Depciuch <sup>c</sup>, Kostiantyn Nikiforow <sup>d</sup>, Tomasz Klimczuk <sup>e</sup>, Adriana Zaleska-Medynska <sup>a</sup>, Anna Gołąbiewska <sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Environmental Technology, Faculty of Chemistry, University of Gdansk, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdansk, Poland

<sup>b</sup>Materials Research Laboratory, Silesian University of Technology, ul. Konarskiego 18A, 44-100 Gliwice, Poland

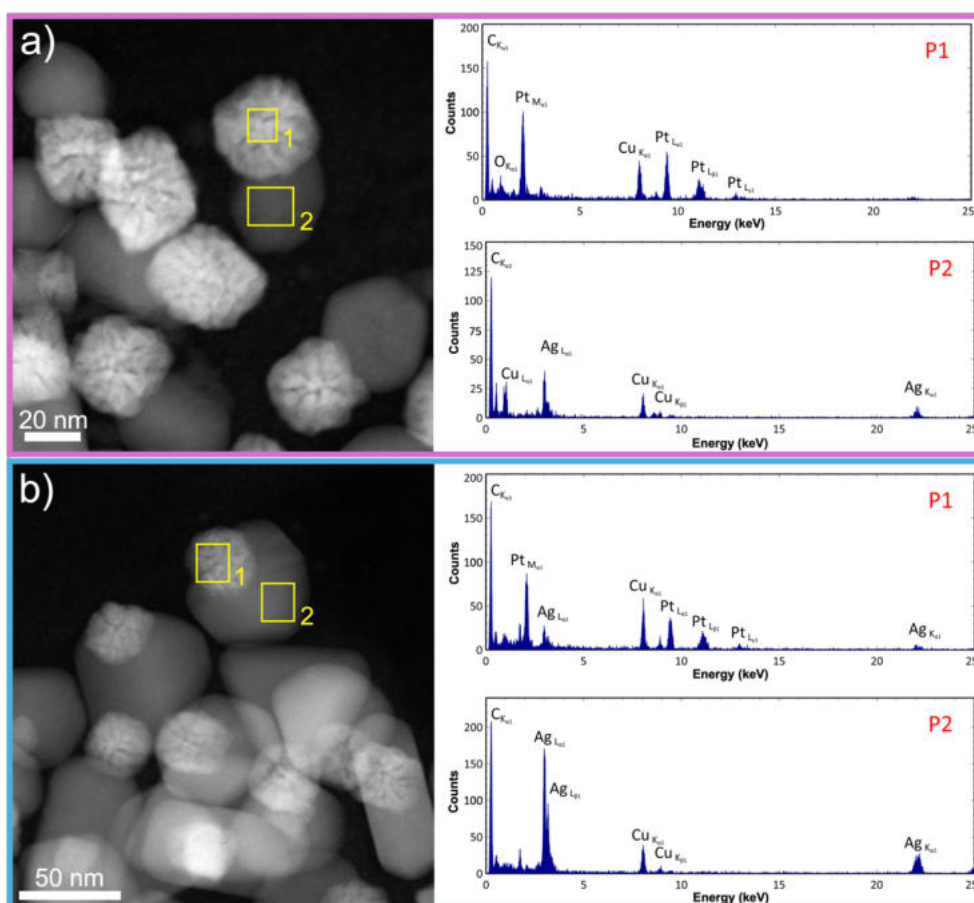
<sup>c</sup>Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of Sciences, ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Krakow, Poland

<sup>d</sup>Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, ul. Kasprzaka 44-52, 01-224 Warsaw, Poland

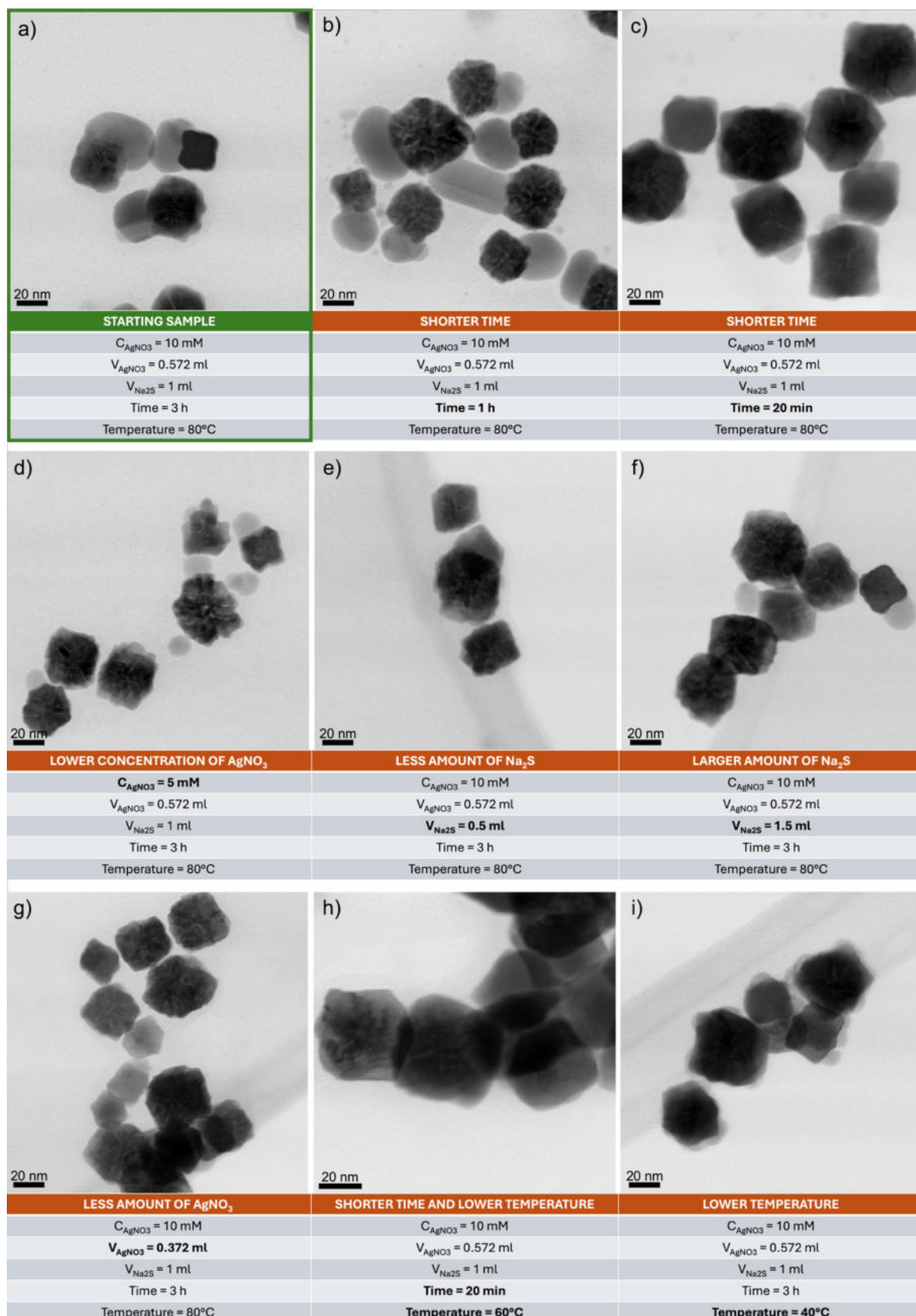
<sup>e</sup>Department of Solid State Physics, Faculty of Applied Physics and Mathematics, Gdansk University of Technology, ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdansk, Poland

**Table S1.** Metal concentrations in the samples based on ICP-OES studies

Sample	Concentration (mg/kg)	
	Pt	Ag
Pt NPs	1796	-
Pt-Ag 1.83:1	387	212
Pt-Ag 0.5:1	542	1085



**Figure S1.** TEM images with EDS analysis of a) Pt-Ag\_1.83:1 and b) Pt-Ag\_0.5:1 JNPs



**Figure S2.** TEM images and conditions of syntheses that did not lead to Janus structures with a silver particle smaller than the platinum particle

## Characterization of SrTiO<sub>3</sub> photocatalyst

The choice of strontium titanate as the main photocatalyst for the SrTiO<sub>3</sub>@Pt-Ag composite is due to its proven properties and favorable water splitting capabilities, which is confirmed by the extensive literature in this field[1–3].

SrTiO<sub>3</sub> has an ideal electronic band structure that meets the thermodynamic requirements for the simultaneous evolution of hydrogen and oxygen from water. The conduction band is more negative, and the valence band is more positive with respect to the reduction and oxidation potentials of water, respectively[4]. This favorable band alignment ensures that the photoexcited electrons and holes possess the necessary redox potentials to drive both half-reactions. Moreover, SrTiO<sub>3</sub> is characterized by exceptional chemical and photoelectrochemical stability, which is a prerequisite for long-term photocatalytic applications in aquatic environments[5]. The crystal structure of SrTiO<sub>3</sub> enables also various engineering strategies, which is crucial for improving efficiency and extending the solar absorption range[6].

### Characterization methods

To determine the crystalline structure, a Rigaku MiniFlex 600 X-ray diffractometer (XRD) was employed. The morphology and shape of the samples were analyzed using a scanning electron microscope (SEM) (a JEOL JSM-7610F microscope operating at 15 kV) working on high vacuum mode. UV-Vis spectra were recorded over a wavelength range of 200-800 nm using an Evolution 220 UV-Vis spectrophotometer (Thermo Scientific). The band gap energies ( $E_g$ ) were determined through the analysis of UV-Vis absorption spectra, using the Kubelka-Munk transformation. The conduction band (CB) and valence band (VB) potentials were calculated based on Mulliken's theory of total electronegativity. The surface chemical composition of the samples was examined via X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using a PHI 5000 VersaProbe TM spectrometer (ULVAC-PHI, Chigasaki, Japan) with monochromatic Al K $\alpha$  radiation ( $h\nu = 1486.6$  eV) from an X-ray source operating at a 100  $\mu\text{m}$  spot size, 25 W, and 15 kV. The binding energy (BE) scale was calibrated using the C 1s peak at 284.8 eV.

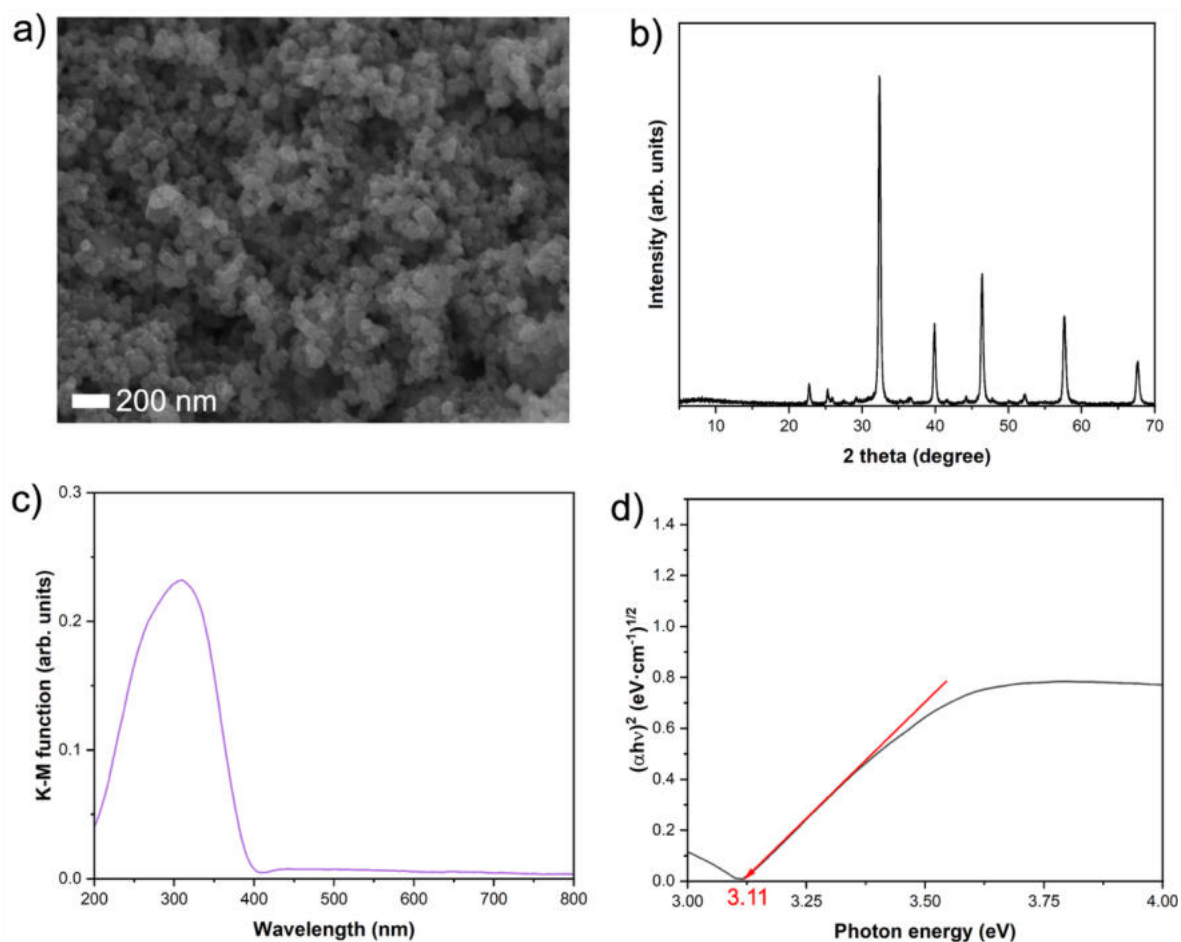
### Characterization results

The SEM analysis of the SrTiO<sub>3</sub> perovskite structures (Figure S3a) confirmed the presence of a well-defined morphology, exhibiting cube-like shapes with slightly rounded edges, with particle sizes ranging from approximately 40 to 70 nm. X-ray diffraction analysis (Figure S3b) revealed that the SrTiO<sub>3</sub> phase is predominant in the SrTiO<sub>3</sub> sample and is consistent with the

literature data (PDF# 89-4934) - the characteristic peaks for SrTiO<sub>3</sub> are located at 22.73°, 32.34°, 39.89°, 46.38°, 52.24°, 57.65° and 67.70°. The remaining minor peaks may come from unreacted TiO<sub>2</sub> - P25.

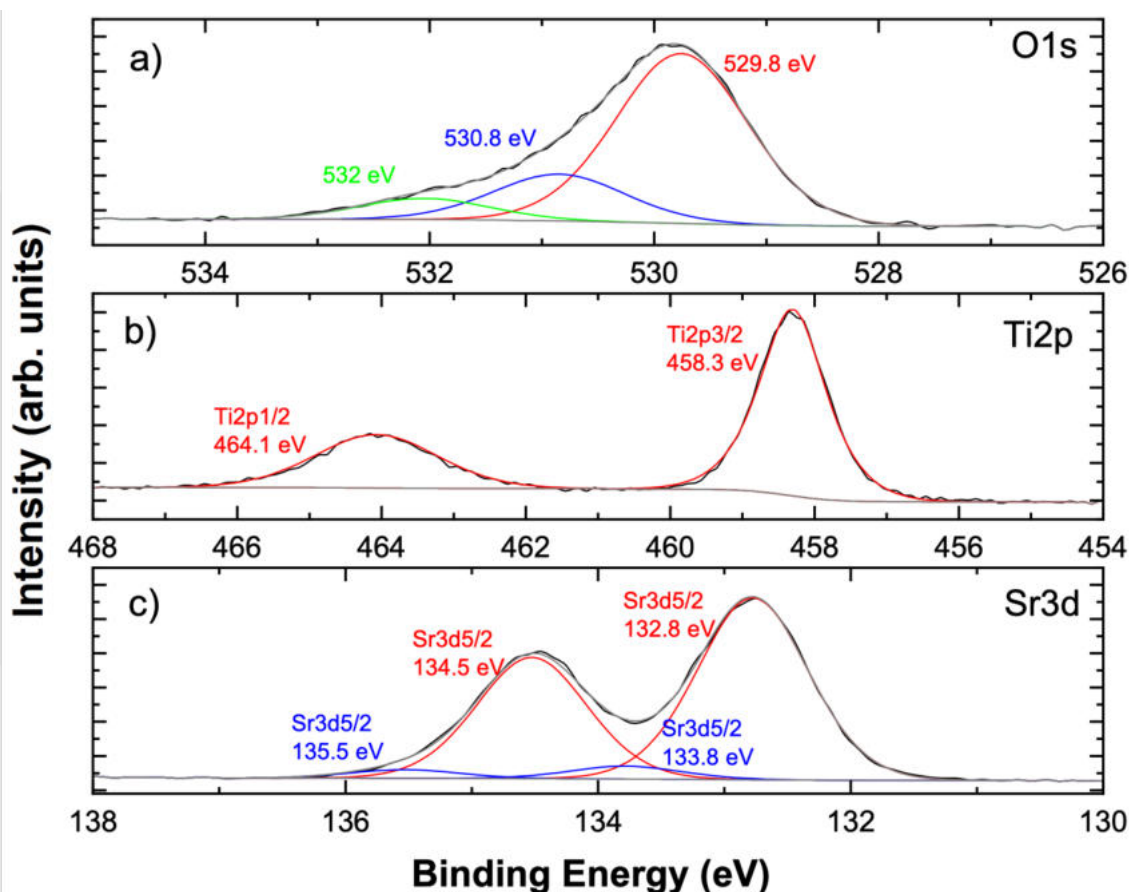
The UV-Vis absorption spectra were analyzed using the Kubelka–Munk function, as presented in Figure S3c. The SrTiO<sub>3</sub> sample exhibits a single characteristic absorption band with a maximum at approximately 305 nm, which corresponds to absorption in the ultraviolet region and is typical for SrTiO<sub>3</sub> perovskite materials[7]. Furthermore, the band parameters of SrTiO<sub>3</sub> were determined experimentally, including the band gap widths and the potentials of the conduction band (CB) and valence band (VB). The band gap energy ( $E_g$ ) was obtained by analyzing UV-Vis absorption spectra and applying the Kubelka-Munk transformation, with the corresponding graph shown in Figure S3d. Interestingly, scientific literature indicates that SrTiO<sub>3</sub> perovskite has an indirect band gap [8,9]. To determine the CB and VB potentials, we utilized Mulliken's total electronegativity theory, based on our previous research [10]. According to the calculations, the band gap value is 3.11 eV, conduction band -0.74 V, and valence band 2.37 V.

The BET surface area measurements were performed for two representative samples: the pristine SrTiO<sub>3</sub> and the most active photocatalyst in terms of hydrogen generation, SrTiO<sub>3</sub>@Pt-Ag\_1.83:1\_0.5 wt.%. The specific surface areas were found to be 11.35 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and 11.05 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectively, while the corresponding total pore volumes were 0.088 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> and 0.076 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. A slight decrease in surface area and pore volume after Pt-Ag deposition indicates partial pore blocking by metallic nanoparticles. The obtained values are in good agreement with those reported in the literature for cubic SrTiO<sub>3</sub> (10-20 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) [11,12].



**Figure S3.** Characterization of SrTiO<sub>3</sub> sample. a) SEM image, b) X-ray diffraction pattern, c) UV-Vis absorption spectrum, d) transformed Kubelka–Munk (from diffuse reflectance spectra) function vs photon energy determining the indirect band gap width

XPS high resolution spectra of the O1s, Ti2p and Sr3d region for the SrTiO<sub>3</sub> sample are given on Figure S4(a-c), respectively. Titanium spin orbit doublet presents at 458.3 eV BE (Ti2p 3/2) and 464.1 eV (Ti2p 1/2). Origin of those peaks is Ti<sup>4+</sup> atoms in the SrTiO<sub>3</sub> [13–15]. The Sr3d spectrum has two main peaks Sr3d5/2 and Sr3d3/2 at 132.8 and 134.6 eV, respectively. Those should be attributed to the Sr atoms in the structure of SrTiO<sub>3</sub>. Second minor doublet presents at 133.8 eV and 135.5 eV which is probably originated from Sr atoms outside the crystal structure of SrTiO<sub>3</sub>, such as Sr-Sr, Sr-OH, surface Sr-O [16,17]. Oxygen spectrum contain 3 peaks, the one at 529.8 eV is a lattice oxygen attributed to the Sr-O and Ti-O bonds in the SrTiO<sub>3</sub>, second one at 530.8 eV should be attributed to oxygen vacancies, and the last one (532 eV) probably came from air adsorbed carbon-oxygen residues in the sample [18].



**Figure S4.** XPS spectra of the oxygen (a), titanium (b), strontium (c) for the SrTiO<sub>3</sub> sample

**Table S2.** Sample labels of obtained photocatalysts based on SrTiO<sub>3</sub> and Pt or Pt-Ag co-catalysts

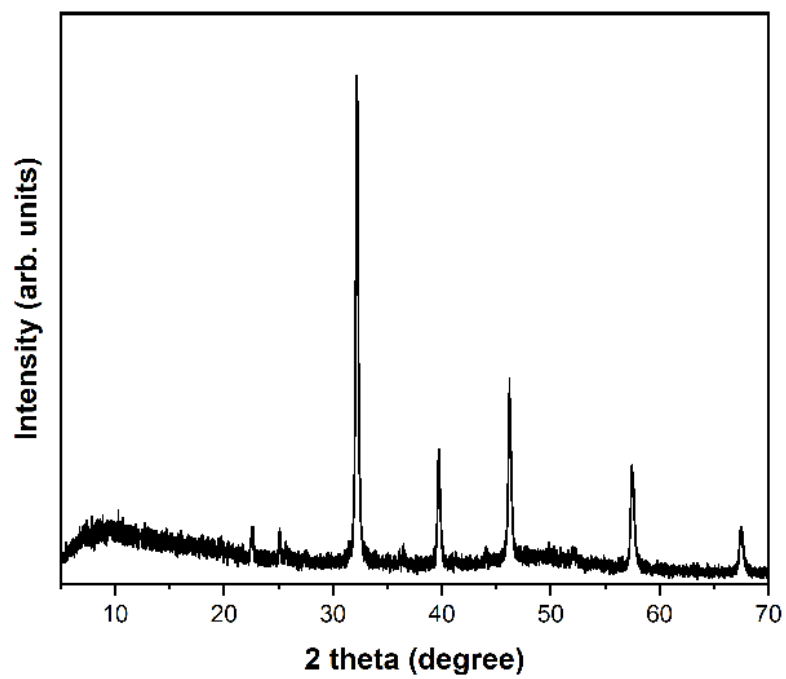
Sample label	Type of co-catalyst	Mass ratio in co-catalyst (Pt : Ag)	Pt content in relation to SrTiO <sub>3</sub> (wt. %)
SrTiO <sub>3</sub> @Pt NPs 0.1 wt. %	Pt NPs	-	0.1
SrTiO <sub>3</sub> @Pt NPs 0.5 wt. %	Pt NPs	-	0.5
SrTiO <sub>3</sub> @Pt NPs 1 wt. %	Pt NPs	-	1
SrTiO <sub>3</sub> @Pt-Ag 1.83:1 0.1 wt. %	Pt-Ag JNPs	1.83 : 1	0.1
SrTiO <sub>3</sub> @Pt-Ag 1.83:1 0.5 wt. %	Pt-Ag JNPs	1.83 : 1	0.5
SrTiO <sub>3</sub> @Pt-Ag 1.83:1 1 wt. %	Pt-Ag JNPs	1.83 : 1	1
SrTiO <sub>3</sub> @Pt-Ag 0.5:1 0.1 wt. %	Pt-Ag JNPs	0.5 : 1	0.1
SrTiO <sub>3</sub> @Pt-Ag 0.5:1 0.5 wt. %	Pt-Ag JNPs	0.5 : 1	0.5
SrTiO <sub>3</sub> @Pt-Ag 0.5:1 1 wt. %	Pt-Ag JNPs	0.5 : 1	1

**Table S3.** The crystallite size and strain of photocatalysts calculated using the Williamson–Hall method

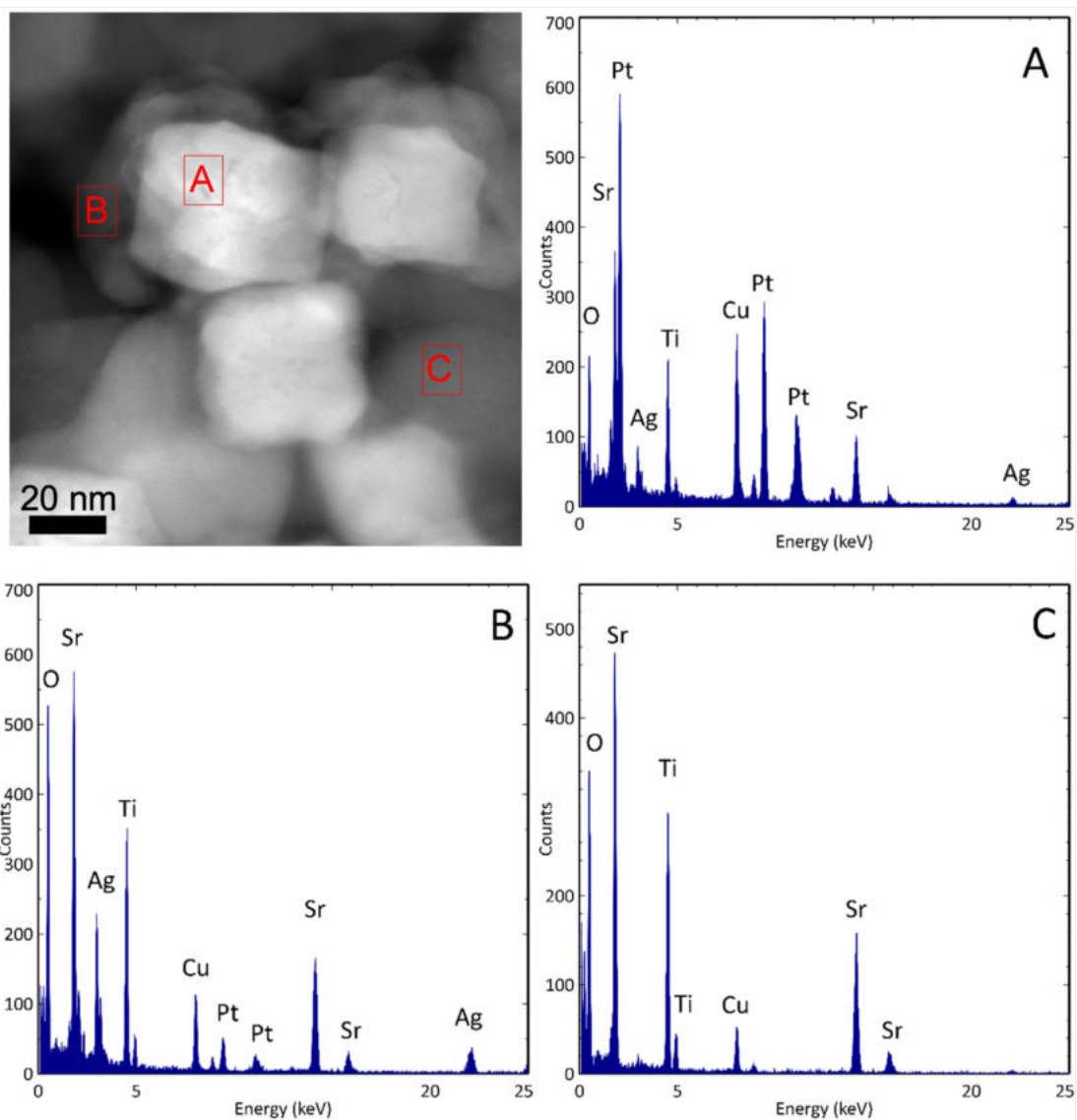
Name of the samples	Crystallite size (nm)	Strain (%)
SrTiO <sub>3</sub> @Pt NPs 0.1 wt. %	46(7)	0.11(4)
SrTiO <sub>3</sub> @Pt NPs 0.5 wt. %	44(2)	0.13(1)
SrTiO <sub>3</sub> @Pt NPs 1 wt. %	46(7)	0.12(4)
SrTiO <sub>3</sub> @Pt-Ag 1.83:1 0.1 wt. %	44(6)	0.11(3)
SrTiO <sub>3</sub> @Pt-Ag 1.83:1 0.5 wt. %	51(6)	0.14(2)
SrTiO <sub>3</sub> @Pt-Ag 1.83:1 1 wt. %	48(8)	0.17(4)
SrTiO <sub>3</sub> @Pt-Ag 0.5:1 0.1 wt. %	39(5)	0.08(3)
SrTiO <sub>3</sub> @Pt-Ag 0.5:1 0.5 wt. %	45(4)	0.12(2)
SrTiO <sub>3</sub> @Pt-Ag 0.5:1 1 wt. %	51(9)	0.14(4)

**Table S4.** The comparison of SrTiO<sub>3</sub>-Pt and SrTiO<sub>3</sub>-Ag photocatalysts in the literature

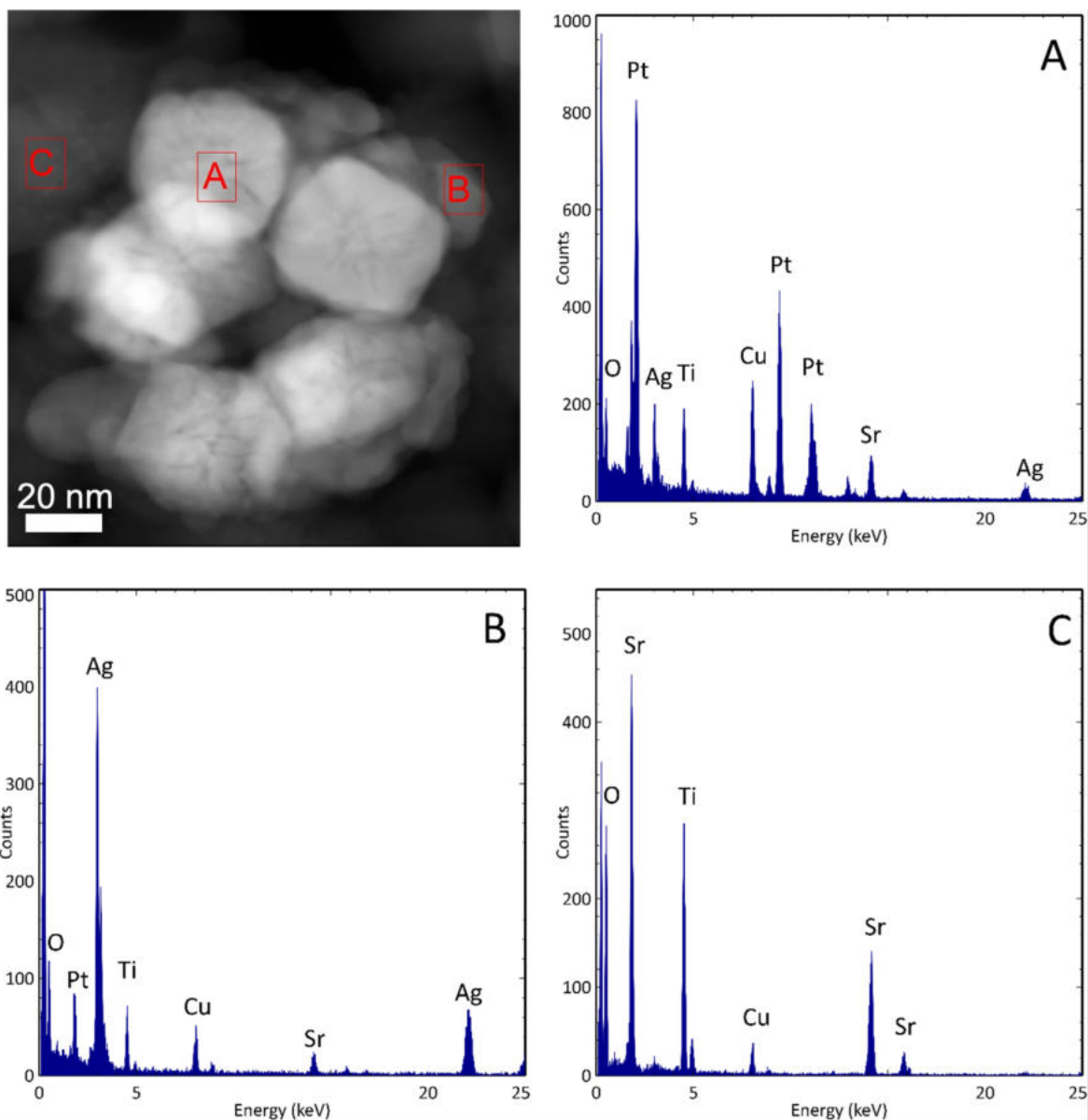
Photocatalyst	Method of metal(s) introduction	H <sub>2</sub> generation conditions	H <sub>2</sub> evolution	Ref.
SrTiO <sub>3</sub> @Pt-Ag_1.83:1_0.5 wt.%	Adsorption of Pt-Ag JNPs on the surface of SrTiO <sub>3</sub> NPs	<b>Light source:</b> 1000 W Xe Lamp, UV-Vis irradiation <b>Electrolyte:</b> 20 ml of 10% triethanolamine aqueous solution <b>Mass of photocatalyst:</b> 25 mg	218 μmol/g <sub>cat</sub> after 4 h	This work
SrTiO <sub>3</sub> /Pt (0.5 wt.%)	Photodeposition of Pt on the SrTiO <sub>3</sub> surface directly before starting the photocatalytic reaction	<b>Light source:</b> 150 W Hg Lamp, UV-Vis irradiation <b>Electrolyte:</b> 380 ml of 10% methanol aqueous solution <b>Mass of photocatalyst:</b> 150 mg	39 μmol/h	[19]
SrTiO <sub>3</sub> -Pt (0.5 wt.%)	Photodeposition of Pt on the SrTiO <sub>3</sub> surface	<b>Light source:</b> 1.5 AM solar simulator; λ: 300-850 nm <b>Electrolyte:</b> 25 ml of ultrapure water <b>Mass of photocatalyst:</b> 25 mg	0.5 nmol/min	[20]
SrTiO <sub>3</sub> _0.2%Pt	Photodeposition of Pt on the SrTiO <sub>3</sub> surface	<b>Light source:</b> 1000 W Xe Lamp, UV-Vis irradiation <b>Electrolyte:</b> 80 ml of 10% methanol aqueous solution <b>Mass of photocatalyst:</b> 100 mg	607.22 μmol/min after 4 h	[21]
Pt/SrTiO <sub>3</sub> + dissolved fluoresceine	Photodeposition of Pt on the SrTiO <sub>3</sub> surface	<b>Light source:</b> 300 W Xe Lamp, λ > 400 nm <b>Electrolyte:</b> 50 ml of 10% triethanolamine aqueous solution <b>Mass of photocatalyst:</b> 50 mg	30 μmol/h	[22]
Ag@C/SrTiO <sub>3</sub> -Pt (1 wt.%)	Photodeposition of Pt on the Ag@C/SrTiO <sub>3</sub> surface directly before starting the photocatalytic reaction	<b>Light source:</b> 300 W Xe Lamp, UV-Vis irradiation <b>Electrolyte:</b> 100 ml of 5% triethanolamine aqueous solution <b>Mass of photocatalyst:</b> 50 mg	91.5 μmol H <sub>2</sub> after 4 h	[23]
SrTiO <sub>3</sub> -Ag	Growth of Ag particles on the SrTiO <sub>3</sub> surface by chemical reduction	<b>Light source:</b> 1000 W Xe Lamp, UV-Vis irradiation <b>Electrolyte:</b> 20 ml of 10% triethanolamine aqueous solution <b>Mass of photocatalyst:</b> 25 mg	306.3 μmol/g <sub>cat</sub> after 4 h	[24]
SrTiO <sub>3</sub> -Ag/Au	Growth of Ag/Au particles on the SrTiO <sub>3</sub> surface by chemical reduction	<b>Light source:</b> 1000 W Xe Lamp, UV-Vis irradiation <b>Electrolyte:</b> 20 ml of 10% triethanolamine aqueous solution <b>Mass of photocatalyst:</b> 25 mg	15.3 μmol/g <sub>cat</sub> after 4 h	[24]



**Figure S5.** XRD pattern of the most photoactive sample (SrTiO<sub>3</sub>@Pt-Ag\_1.83:1\_0.5 wt.%) after 20 h photostability test



**Figure S6.** TEM image with EDS analysis of the most active sample (SrTiO<sub>3</sub>@Pt-Ag<sub>1.83:1</sub>\_0.5 wt.%) before photocatalytic reaction



**Figure S7.** TEM image with EDS analysis of the most active sample ( $\text{SrTiO}_3@\text{Pt-Ag}_{1.83:1_0.5}$  wt.%) after 20 hours of photocatalytic reaction

## References:

- [1] Nishiyama H, Yamada T, Nakabayashi M, Maehara Y, Yamaguchi M, Kuromiya Y, et al. Photocatalytic solar hydrogen production from water on a 100-m<sup>2</sup> scale. *Nature* 2021;598:304–7. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03907-3>.
- [2] Thinley T, Dominic A, Divya V, Anilkumar KM, Shivaraju HP. Titanium-based perovskite and its interfaces for photocatalytic attributed water splitting-hydrogen evaluation applications. *Nano-Struct Nano-Objects* 2023;35. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2023.101022>.
- [3] Tan H, Zhao Z, Zhu W Bin, Coker EN, Li B, Zheng M, et al. Oxygen vacancy enhanced photocatalytic activity of perovskite SrTiO<sub>3</sub>. *ACS Appl Mater Interfaces* 2014;6:19184–90. <https://doi.org/10.1021/am5051907>.
- [4] Avcioğlu C, Avcioğlu S, Bekheet MF, Gurlo A. Photocatalytic Overall Water Splitting by SrTiO<sub>3</sub>: Progress Report and Design Strategies. *ACS Appl Energy Mater* 2023;6:1134–54. <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c03280>.
- [5] Tian L, Guan X, Dong Y, Zong S, Dai A, Zhang Z, et al. Improved overall water splitting for hydrogen production on aluminium-doped SrTiO<sub>3</sub> photocatalyst via tuned surface band bending. *Environ Chem Lett* 2023;21:1257–64. <https://doi.org/10.1007/s10311-023-01580-8>.
- [6] Wang Q, Domen K. Particulate Photocatalysts for Light-Driven Water Splitting: Mechanisms, Challenges, and Design Strategies. *Chem Rev* 2020;120:919–85. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00201>.
- [7] Zagórska H, Pawlyta M, Klimczuk T, Mazierski P, Zaleska-Medynska A, Gołębiewska A. Shape engineering of Janus-like nanoparticles based on SrTiO<sub>3</sub> perovskite. *Appl Surf Sci* 2025;689:162475. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.162475>.
- [8] Merrad S, Abbas M, Brahim R, Bellal B, Trari M. Physical properties of the perovskite SrTiO<sub>3-δ</sub> synthesized by chemical route. *J Mater Sci Mater Electron* 2023;34:206. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09616-5>.
- [9] Grabowska E, Marchelek M, Klimczuk T, Lisowski W, Zaleska-Medynska A. TiO<sub>2</sub>/SrTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> microspheres decorated with Rh, Ru or Pt nanoparticles: Highly UV–vis responsible photoactivity and mechanism. *J Catal* 2017;350:159–73. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.04.005>.
- [10] Miodyńska M, Klimczuk T, Lisowski W, Zaleska-Medynska A. Bi-based halide perovskites: Stability and opportunities in the photocatalytic approach for hydrogen evolution. *Catal Commun* 2023;177:106656. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2023.106656>.
- [11] Li T, Rodriguez EE. Mesoporous perovskite titanates *via* hydrothermal conversion. *Chem Commun* 2022;58:783–6. <https://doi.org/10.1039/D1CC05343D>.
- [12] Wahab AK, Odedairo T, Labis J, Hedhili M, Delavar A, Idriss H. Comparing Pt/SrTiO<sub>3</sub> to Rh/SrTiO<sub>3</sub> for hydrogen photocatalytic production from ethanol. *Appl Petrochem Res* 2013;3:83–9. <https://doi.org/10.1007/s13203-013-0033-y>.
- [13] Baek J-Y, Duy LT, Lee SY, Seo H. Aluminum doping for optimization of ultrathin and high-k dielectric layer based on SrTiO<sub>3</sub>. *J Mater Sci Technol* 2020;42:28–37. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.12.006>.
- [14] Atuchin V V., Kesler VG, Pervukhina N V., Zhang Z. Ti 2p and O 1s core levels and chemical bonding in titanium-bearing oxides. *J Electron Spectrosc Relat Phenom* 2006;152:18–24. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2006.02.004>.
- [15] Kim J-Y, Ahn J-H, Kang S-W, Kim J-H, Roh J-S. Effect of crystallinity and nonstoichiometric region on dielectric properties of SrTiO<sub>3</sub> films formed on Ru. *Appl Phys Lett* 2007;91. <https://doi.org/10.1063/1.2775325>.

- [16] Chen Y, Jung W, Cai Z, Kim JJ, Tuller HL, Yildiz B. Impact of Sr segregation on the electronic structure and oxygen reduction activity of  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  surfaces. *Energy Environ Sci* 2012;5:7979. <https://doi.org/10.1039/c2ee21463f>.
- [17] Saroukhani Z, Tahmasebi N, Mahdavi Sm, Nemati A. Effect of working pressure and annealing temperature on microstructure and surface chemical composition of barium strontium titanate films grown by pulsed laser deposition. *Bull Mater Sci* 2015;38:1645–50. <https://doi.org/10.1007/s12034-015-0982-0>.
- [18] Gu L, Wei H, Peng Z, Wu H. Defects enhanced photocatalytic performances in  $\text{SrTiO}_3$  using laser-melting treatment. *J Mater Res* 2017;32:748–56. <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.52>.
- [19] Banakhojasteh S, Beckert S, Gläser R. Modification of  $\text{SrTiO}_3$  as a photocatalyst for hydrogen evolution from aqueous methanol solution. *J Photochem Photobiol A Chem* 2018;366:48–54. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.07.010>.
- [20] Han K, Lin YC, Yang CM, Jong R, Mul G, Mei B. Promoting Photocatalytic Overall Water Splitting by Controlled Magnesium Incorporation in  $\text{SrTiO}_3$  Photocatalysts. *ChemSusChem* 2017;10:4510–6. <https://doi.org/10.1002/cssc.201701794>.
- [21] Zwara J, Paszkiewicz-Gawron M, Łuczak J, Pancielejko A, Lisowski W, Trykowski G, et al. The effect of imidazolium ionic liquid on the morphology of Pt nanoparticles deposited on the surface of  $\text{SrTiO}_3$  and photoactivity of Pt– $\text{SrTiO}_3$  composite in the  $\text{H}_2$  generation reaction. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:26308–21. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.094>.
- [22] Roehrich BW, Han R, Osterloh FE. Hydrogen evolution with fluorescein-sensitized Pt/ $\text{SrTiO}_3$  nanocrystal photocatalysts is limited by dye adsorption and regeneration. *J Photochem Photobiol A Chem* 2020;400. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112705>.
- [23] Li X, Bai Y, Yan Y, Ouyang T, Jiang X, Wang X, et al. Monodisperse silver nanocubes composite  $\text{Ag}@\text{C}/\text{SrTiO}_3$  photocatalytic decomposition of water for hydrogen reduction. *Mater Chem Phys* 2024;325. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129746>.
- [24] Zagórska H, Pawlyta M, Klimczuk T, Mazierski P, Zaleska-Medynska A, Gołąbiewska A. Shape engineering of Janus-like nanoparticles based on  $\text{SrTiO}_3$  perovskite. *Appl Surf Sci* 2025;689. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.162475>.

## **Oświadczenia współautorów**

Gdańsk, dnia 04.03.2026 r.

mgr inż. Hanna Zagórska  
Katedra Technologii Środowiska  
Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego  
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk  
tel: +48 58 523 52 27  
e-mail: hanna.zagorska@phdstud.ug.edu.pl

## OŚWIADCZENIE

Ja, niżej podpisana Hanna Zagórska oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji wchodzących w skład mojej rozprawy doktorskiej był następujący:

**A1.** *Novel room-temperature synthesis of pioneering CsPbX<sub>3</sub>@(Ce)UiO-66-Y hybrid nanomaterials for boosted photocatalytic hydrogen evolution*

**Autorzy:** Głowienke H., Pancielejko A., Miodyńska M., Gołębiewska A., Gontarek-Castro E., Klimczuk T., Krawczyk M., Pawlyta M., Zaleska-Medynska A.

**Opublikowana:** Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry 454 (2024) 115731

**Zadania:** udział przy planowaniu i projektowaniu eksperymentów, preparatyka nanomateriałów, wykonanie pomiarów z zastosowaniem techniki SEM oraz analiza i interpretacja otrzymanych wyników, wykonanie zdjęć otrzymanych próbek proszkowych, wykonanie pomiarów aktywności fotokatalitycznej, przeprowadzenie badania długoterminowej fotostabilności dla wybranych próbek, analiza i interpretacja wyników badań fotokatalitycznych, zaproponowanie mechanizmu reakcji fotokatalitycznej, kompletowanie wyników badań, przygotowanie grafik i wykresów, pisanie i edycja manuskryptu publikacji, odpowiedzi na recenzje.

**A2.** *Shape engineering of Janus-like nanoparticles based on SrTiO<sub>3</sub> perovskite*

**Autorzy:** Zagórska H., Pawlyta M., Klimczuk T., Mazierski P., Zaleska-Medynska A., Gołębiewska A.,

**Opublikowana:** Applied Surface Science 689 (2025) 162475

**Zadania:** udział przy planowaniu i projektowaniu eksperymentów, preparatyka nanomateriałów, wykonanie pomiarów z zastosowaniem techniki SEM oraz analiza i interpretacja otrzymanych wyników, przygotowanie rozkładu normalnego wielkości cząstek dla dwóch typów próbek SrTiO<sub>3</sub>, wykonanie pomiarów z zastosowaniem spektrofotometrii absorpcyjnej UV-Vis oraz analiza i interpretacja otrzymanych wyników, wykonanie pomiarów z zastosowaniem techniki FTIR oraz analiza i interpretacja otrzymanych wyników, analiza i interpretacja wyników badań XRD, analiza i interpretacja wyników badań TEM, wykonanie pomiarów aktywności fotokatalitycznej, przeprowadzenie pomiarów *Action Spectra*, analiza i interpretacja wyników badań fotokatalitycznych, wyznaczenie szerokości pasma wzbronionego oraz położenia krawędzi pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego dla dwóch typów próbek SrTiO<sub>3</sub>, zaproponowanie mechanizmu reakcji fotokatalitycznej, kompletowanie wyników badań, przygotowanie grafik i wykresów, przygotowanie wstępu teoretycznego do artykułu, pisanie i edycja manuskryptu publikacji, odpowiedzi na recenzje.

Hanna Zagórska

**A3. From Janus nanoparticles to multi-headed structure - photocatalytic  $H_2$  evolution**

**Autorzy:** Głowienke H., Livraghi S., Lisowski W., Klimczuk T., Mikołajczyk A., Falkowski D., Trykowski G., Pawlyta M., Zaleska-Medynska A., Gołębiewska A.

**Opublikowana:** International Journal of Hydrogen Energy 59 (2024) s. 808-824

**Zadania:** udział przy planowaniu i projektowaniu eksperymentów, preparatyka nanomateriałów, wykonanie pomiarów z zastosowaniem spektrofotometrii absorpcyjnej UV-Vis oraz analiza i interpretacja otrzymanych wyników, wykonanie pomiarów z zastosowaniem techniki FTIR oraz analiza i interpretacja otrzymanych wyników, analiza i interpretacja wyników badań XRD, wykonanie pomiarów z zastosowaniem techniki SEM oraz analiza i interpretacja otrzymanych wyników, przygotowanie rozkładu normalnego wielkości cząstek ZnS, wykonanie pomiarów aktywności fotokatalitycznej, wykonanie pomiarów fotostabilności w czterech cyklach pomiarowych dla wybranej próbki, wykonanie pomiarów z zastosowaniem światła monochromatycznego, analiza i interpretacja wyników badań fotokatalitycznych, kompletowanie wyników badań, przygotowanie grafik i wykresów, przygotowanie wstępu teoretycznego do artykułu, pisanie i edycja manuskryptu publikacji, odpowiedzi na recenzje.

**A4. Multifunctional Pt-Ag Janus nanoparticles: photocatalytic  $H_2$  generation and nanomotors activity observed by in-situ LC-TEM**

**Autorzy:** Zagórska H., Mazierski P., Matus K., Pawlyta M., Parlińska-Wojtan M., Depciuch J., Nikiforow K., Klimczuk T., Zaleska-Medynska A., Gołębiewska A.

**Opublikowana:** International Journal of Hydrogen Energy 222 (2026) 154272

**Zadania:** udział przy planowaniu i projektowaniu eksperymentów, preparatyka nanomateriałów, wykonanie pomiarów z zastosowaniem spektrofotometrii absorpcyjnej UV-Vis, analiza i interpretacja wyników badań XRD, analiza i interpretacja wyników badań TEM, analiza i interpretacja wyników badań ICP, przygotowanie rozkładu normalnego wielkości cząstek Pt, wyznaczenie szerokości pasma wzbronionego oraz położenia krawędzi pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego dla próbki  $SrTiO_3$ , wykonanie pomiarów aktywności fotokatalitycznej dla fotokatalizatorów:  $SrTiO_3$ ,  $SrTiO_3@Pt-Ag_{1.83:1_0.1}$  wt.% oraz  $SrTiO_3@Pt-Ag_{0.5:1_0.1}$  wt.%, montaż materiałów wideo z badań LC-TEM, kompletowanie wyników badań, przygotowanie grafik i wykresów, pisanie i edycja manuskryptu publikacji, odpowiedzi na recenzje.

Hanna Zagórska

Gdańsk, dnia 11.03.2026 r.

Prof. dr hab. inż. Adriana Zaleska-Medynska  
Katedra Technologii Środowiska  
Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego  
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk  
tel: +48 58 523 52 20  
e-mail: adriana.zaleska-medynska@ug.edu.pl

### OŚWIADCZENIE

Ja, niżej podpisana Adriana Zaleska-Medynska oświadczam, że jestem współautorką następujących publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej mgr inż. Hanny Zagórskiej:

**A1.** *Novel room-temperature synthesis of pioneering CsPbX<sub>3</sub>@(Ce)UiO-66-Y hybrid nanomaterials for boosted photocatalytic hydrogen evolution*

**Autorzy:** Głowienke H., Pancielejko A., Miodyńska M., Gołąbiewska A., Gontarek-Castro E., Klimczuk T., Krawczyk M., Pawlyta M., Zaleska-Medynska A.

**Opublikowana:** Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry 454 (2024) 115731

Mój wkład w powstanie powyższego artykułu polegał na opracowaniu koncepcji artykułu, finansowaniu badań, zapewnieniu dostępu do infrastruktury, aparatury i środków niezbędnych do realizacji badań, doradztwie merytorycznym, dyskusji uzyskanych wyników oraz korekcie manuskryptu.

**A2.** *Shape engineering of Janus-like nanoparticles based on SrTiO<sub>3</sub> perovskite*

**Autorzy:** Zagórska H., Pawlyta M., Klimczuk T., Mazierski P., Zaleska-Medynska A., Gołąbiewska A.,

**Opublikowana:** Applied Surface Science 689 (2025) 162475

Mój wkład w powstanie powyższego artykułu polegał na doradztwie merytorycznym, zapewnieniu dostępu do infrastruktury, aparatury i środków niezbędnych do realizacji badań, dyskusji uzyskanych wyników oraz korekcie manuskryptu.

**A3.** *From Janus nanoparticles to multi-headed structure - photocatalytic H<sub>2</sub> evolution*

**Autorzy:** Głowienke H., Livraghi S., Lisowski W., Klimczuk T., Mikołajczyk A., Falkowski D., Trykowski G., Pawlyta M., Zaleska-Medynska A., Gołąbiewska A.

**Opublikowana:** International Journal of Hydrogen Energy 59 (2024) s. 808-824

Mój wkład w powstanie powyższego artykułu polegał na doradztwie merytorycznym, zapewnieniu dostępu do infrastruktury, aparatury i środków niezbędnych do realizacji badań, dyskusji uzyskanych wyników oraz korekcie manuskryptu.

*Adriana Zaleska-Medynska*

**A4. Multifunctional Pt-Ag Janus nanoparticles: photocatalytic H<sub>2</sub> generation and nanomotors activity observed by in-situ LC-TEM**

**Autorzy:** Zagórska H., Mazierski P., Matus K., Pawlyta M., Parlińska-Wojtan M., Depciuch J., Nikiforow K., Klimczuk T., Zaleska-Medynska A., Gołębiewska A.

**Opublikowana:** International Journal of Hydrogen Energy 222 (2026) 154272

Mój wkład w powstanie powyższego artykułu polegał na doradztwie merytorycznym, zapewnieniu dostępu do infrastruktury, aparatury i środków niezbędnych do realizacji badań, dyskusji uzyskanych wyników oraz korekcie manuskryptu.

Adriane Zaleska - Medynska

Gdańsk, dnia 04.03.2026 r.

dr inż. Anna Gołąbiewska  
Katedra Technologii Środowiska  
Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego  
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk  
tel: +48 58 523 52 23  
e-mail: anna.golabiewska@ug.edu.pl

### OŚWIADCZENIE

Ja, niżej podpisana Anna Gołąbiewska oświadczam, że jestem współautorką następujących publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej mgr inż. Hanny Zagórskiej:

**A1.** *Novel room-temperature synthesis of pioneering CsPbX<sub>3</sub>@(Ce)UiO-66-Y hybrid nanomaterials for boosted photocatalytic hydrogen evolution*

**Autorzy:** Głowienke H., Pancielejko A., Miodyńska M., Gołąbiewska A., Gontarek-Castro E., Klimczuk T., Krawczyk M., Pawlyta M., Zaleska-Medynska A.

**Opublikowana:** Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry 454 (2024) 115731

Mój wkład w powstanie powyższego artykułu polegał na analizie i interpretacji wyników badań XRD oraz TEM.

**A2.** *Shape engineering of Janus-like nanoparticles based on SrTiO<sub>3</sub> perovskite*

**Autorzy:** Zagórska H., Pawlyta M., Klimczuk T., Mazierski P., Zaleska-Medynska A., Gołąbiewska A.,

**Opublikowana:** Applied Surface Science 689 (2025) 162475

Mój wkład w powstanie powyższego artykułu polegał na opracowaniu koncepcji artykułu, doradztwie merytorycznym, dyskusji uzyskanych wyników, stworzeniu abstraktu graficznego do publikacji, edycji i korekcie manuskryptu oraz odpowiedzi na recenzje.

**A3.** *From Janus nanoparticles to multi-headed structure - photocatalytic H<sub>2</sub> evolution*

**Autorzy:** Głowienke H., Livraghi S., Lisowski W., Klimczuk T., Mikołajczyk A., Falkowski D., Trykowski G., Pawlyta M., Zaleska-Medynska A., Gołąbiewska A.

**Opublikowana:** International Journal of Hydrogen Energy 59 (2024) s. 808-824

Mój wkład w powstanie powyższego artykułu polegał na opracowaniu koncepcji artykułu, finansowaniu badań, doradztwie merytorycznym, dyskusji uzyskanych wyników, zaproponowaniu mechanizmu reakcji fotokatalitycznej, stworzeniu abstraktu graficznego do publikacji, edycji i korekcie manuskryptu oraz odpowiedzi na recenzje.

*Anna Gołąbiewska*

**A4. Multifunctional Pt-Ag Janus nanoparticles: photocatalytic H<sub>2</sub> generation and nanomotors activity observed by in-situ LC-TEM**

**Autorzy:** Zagórska H., Mazierski P., Matus K., Pawlyta M., Parlińska-Wojtan M., Depciuch J., Nikiforow K., Klimczuk T., Zaleska-Medynska A., Gołębiewska A.

**Opublikowana:** International Journal of Hydrogen Energy 222 (2026) 154272

Mój wkład w powstanie powyższego artykułu to: opracowanie koncepcji artykułu, wykonanie pomiarów z zastosowaniem techniki SEM dla próbki SrTiO<sub>3</sub> oraz analiza i interpretacja otrzymanych wyników, analiza wyników badań spektrofotometrii UV-Vis i LC-TEM, wyznaczenie powierzchni właściwej próbek metodą Brunauer'a, Emmett'a, Teller'a (BET), a także analiza i interpretacja otrzymanych wyników, wykonanie pomiarów aktywności fotokatalitycznej dla fotokatalizatorów: SrTiO<sub>3</sub>@Pt NPs\_0.1 wt.%, SrTiO<sub>3</sub>@Pt NPs\_0.5 wt.%, SrTiO<sub>3</sub>@Pt NPs\_1 wt.%, SrTiO<sub>3</sub>@Pt-Ag\_1.83:1\_0.5 wt.%, SrTiO<sub>3</sub>@Pt-Ag\_1.83:1\_1 wt.%, SrTiO<sub>3</sub>@Pt-Ag\_0.5:1\_0.5 wt.%, SrTiO<sub>3</sub>@Pt-Ag\_0.5:1\_1 wt.%, wykonanie pomiarów fotostabilności dla wybranej próbki oraz analiza i interpretacja otrzymanych wyników, stworzenie abstraktu graficznego do publikacji, przygotowanie wstępu teoretycznego do artykułu, pisanie i edycja manuskryptu publikacji, odpowiedzi na recenzje.

*Anna Gołębiewska*

Gliwice, dnia 04.03.2026 r.

dr hab. inż. Mirosława Pawlyta, prof. PŚ  
Laboratorium Badania Materiałów  
Wydział Mechaniczny Technologiczny  
Politechnika Śląska  
ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice  
tel: +32 237 29 10  
e-mail: mirosława.pawlyta@polsl.pl

## OŚWIADCZENIE

Ja, niżej podpisana Mirosława Pawlyta oświadczam, że jestem współautorką następujących publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej mgr inż. Hanny Zagórskiej:

**A1.** *Novel room-temperature synthesis of pioneering CsPbX<sub>3</sub>@(Ce)UiO-66-Y hybrid nanomaterials for boosted photocatalytic hydrogen evolution*

**Autorzy:** Głowienke H., Pancielejko A., Miodyńska M., Gołąbiewska A., Gontarek-Castro E., Klimczuk T., Krawczyk M., Pawlyta M., Zaleska-Medynska A.

**Opublikowana:** Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry 454 (2024) 115731

**A2.** *Shape engineering of Janus-like nanoparticles based on SrTiO<sub>3</sub> perovskite*

**Autorzy:** Zagórska H., Pawlyta M., Klimczuk T., Mazierski P., Zaleska-Medynska A., Gołąbiewska A.,

**Opublikowana:** Applied Surface Science 689 (2025) 162475

**A3.** *From Janus nanoparticles to multi-headed structure - photocatalytic H<sub>2</sub> evolution*

**Autorzy:** Głowienke H., Livraghi S., Lisowski W., Klimczuk T., Mikołajczyk A., Falkowski D., Trykowski G., Pawlyta M., Zaleska-Medynska A., Gołąbiewska A.

**Opublikowana:** International Journal of Hydrogen Energy 59 (2024) s. 808-824

**A4.** *Multifunctional Pt-Ag Janus nanoparticles: photocatalytic H<sub>2</sub> generation and nanomotors activity observed by in-situ LC-TEM*

**Autorzy:** Zagórska H., Mazierski P., Matus K., Pawlyta M., Parlińska-Wojtan M., Depciuch J., Nikiforow K., Klimczuk T., Zaleska-Medynska A., Gołąbiewska A.

**Opublikowana:** International Journal of Hydrogen Energy 222 (2026) 154272

Mój wkład w powstanie powyższych artykułów polegał na wykonaniu pomiarów z zastosowaniem metod TEM oraz dyskusji uzyskanych wyników.

Gdańsk, dnia 04.03.2026 r.

dr inż. Paweł Mazierski  
Katedra Technologii Środowiska  
Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego  
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk  
tel: +48 58 523 52 30  
e-mail: pawel.mazierski@ug.edu.pl

### OŚWIADCZENIE

Ja, niżej podpisany Paweł Mazierski oświadczam, że jestem współautorem następujących publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej mgr inż. Hanny Zagórskiej:

**A2.** *Shape engineering of Janus-like nanoparticles based on SrTiO<sub>3</sub> perovskite*

**Autorzy:** Zagórska H., Pawlyta M., Klimczuk T., Mazierski P., Zaleska-Medynska A., Gołąbiewska A.,

**Opublikowana:** Applied Surface Science 689 (2025) 162475

Mój wkład w powstanie powyższego artykułu to: wykonanie pomiarów z zastosowaniem technik spektroskopii fotoluminescencyjnej (PL) oraz czasowo-rozdzielczej fotoluminescencji (TRPL), a także analiza i interpretacja otrzymanych wyników.

**A4.** *Multifunctional Pt-Ag Janus nanoparticles: photocatalytic H<sub>2</sub> generation and nanomotors activity observed by in-situ LC-TEM*

**Autorzy:** Zagórska H., Mazierski P., Matus K., Pawlyta M., Parlińska-Wojtan M., Depciuch J., Nikiforow K., Klimczuk T., Zaleska-Medynska A., Gołąbiewska A.

**Opublikowana:** International Journal of Hydrogen Energy 222 (2026) 154272

Mój wkład w powstanie powyższego artykułu to: wykonanie pomiarów z zastosowaniem technik spektroskopii fotoluminescencyjnej (PL), czasowo-rozdzielczej fotoluminescencji (TRPL) oraz badań właściwości elektrochemicznych, a także analiza i interpretacja otrzymanych wyników.

*Paweł Mazierski*

Gdańsk, dnia 17.12.2025r.

dr Magdalena Miodyńska-Melzer  
Katedra Technologii Środowiska  
Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego  
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk  
tel: +48 58 523 52 21  
e-mail: magdalena.miodynska-melzer@ug.edu.pl

### OŚWIADCZENIE

Ja, niżej podpisana Magdalena Miodyńska-Melzer oświadczam, że jestem współautorką następującej publikacji wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej mgr inż. Hanny Zagórskiej:

**A1.** *Novel room-temperature synthesis of pioneering CsPbX<sub>3</sub>@(Ce)UiO-66-Y hybrid nanomaterials for boosted photocatalytic hydrogen evolution*

**Autorzy:** Głowienke H., Pancielejko A., Miodyńska M., Gołąbiewska A., Gontarek-Castro E., Klimczuk T., Krawczyk M., Pawlyta M., Zaleska-Medynska A.

**Opublikowana:** Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry 454 (2024) s. 115731

Mój wkład w powstanie powyższego artykułu obejmował: wykonanie pomiarów z wykorzystaniem techniki spektrofotometrii absorpcyjnej UV-Vis/DRS, wyznaczenie powierzchni właściwej próbek metodą Brunauera-Emmetta-Tellera (BET), a także analizę i interpretację uzyskanych wyników. Ponadto wyznaczyłam szerokości pasma wzbronionego oraz położenia krawędzi pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego dla wybranych próbek, przygotowałam opis przeprowadzonych badań do artykułu oraz uczestniczyłam w opracowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów.

Magdalena Miodyńska-Melzer

Gdańsk, dnia 15.12.2025

mgr inż. Dawid Falkowski  
Pracownia Chemii i Radiochemii Środowiska  
Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego  
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk  
tel: +48 58 523 52 48  
e-mail: dawid.falkowski@phdstud.ug.edu.pl

### OŚWIADCZENIE

Ja, niżej podpisany Dawid Falkowski oświadczam, że jestem współautorem następującej publikacji wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej mgr inż. Hanny Zagórskiej:

**A3.** *From Janus nanoparticles to multi-headed structure - photocatalytic H<sub>2</sub> evolution*

**Autorzy:** Głowienke H., Livraghi S., Lisowski W., Klimczuk T., Mikołajczyk A., Falkowski D., Trykowski G., Pawlyta M., Zaleska-Medynska A., Gołąbiewska A.

**Opublikowana:** International Journal of Hydrogen Energy 59 (2024) s. 808-824

Mój wkład w powstanie powyższego artykułu polegał na wykonaniu analizy z zastosowaniem metody z dziedziny chemoinformatyki – analizy głównych składowych (ang. principal component analysis, PCA), a także interpretacji otrzymanych wyników.

D. Falkowski