

## **Projektowanie i synteza wieloskładnikowych heterostruktur na bazie szkieletów metaloorganicznych do wydajnej i selektywnej fotokonwersji CO<sub>2</sub> w użyteczne paliwa i związki chemiczne**

Obecnie paliwa kopalne (zasoby nieodnawialne) są wykorzystywane w coraz większym stopniu jako główne źródło energii. Nadmiernemu zużyciu paliw kopalnych towarzyszy m.in. antropogeniczna emisja CO<sub>2</sub> do atmosfery, co z kolei prowadzi do globalnych zmian środowiskowych (m.in. ocieplenie klimatu). CO<sub>2</sub> można przekształcić w użyteczne węglowodory (takie jak CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH, HCHO) wykorzystując m.in. procesy fotokatalityczne, konwersja termochemiczna i katalityczną oraz procesy fotoelektrochemiczne. Jednakże procesy fotokatalityczne posiadają olbrzymią przewagę w porównaniu do pozostałych metod, mianowicie siłą napędową fotokatalitycznej redukcji CO<sub>2</sub> do użytecznych węglowodorów jest tylko energia słoneczna (pożądana głównie z zakresu widzialnego widma słonecznego), darmowe i przede wszystkim odnawialne źródło energii, a przemianą CO<sub>2</sub> nie towarzyszy generowanie szkodliwych produktów ubocznych. Ostatnio, szkielety metaloorganiczne (MOFs), hybrydowe materiały krystaliczne, posiadające dużą powierzchnię właściwą i kontrolowane rozmiary porów, są potencjalnie atrakcyjnymi materiałami do konwersji CO<sub>2</sub> na drodze transformacji fotokatalitycznej. Pomimo zastosowania różnych MOFs do fotokonwersji CO<sub>2</sub>, nadal istnieją ograniczenia, takie jak niska wydajność separacji fotogenerowanych nośników ładunku i niedopasowanie zdolności do efektywnej absorpcji światła i adsorpcji CO<sub>2</sub>, dlatego też technologia ta nadal nie może zaspokoić praktycznych potrzeb.

Zaproponowane w projekcie badania związane są z: (1) opracowaniem nowej grupy materiałów typu heterostruktur MOF-MOF o ściśle określonej morfologii tj. rdzeń-otoczka, pusty rdzeń-otoczka, rdzeń-satelita oraz asymetrycznej, gdzie pierwszy MOF będzie pełnił rolę ko-katalizatora dostarczając m.in. wysoce reaktywne miejsca adsorpcji CO<sub>2</sub> i tym samym minimalizując energię aktywacji potrzebną do przeprowadzenia reakcji fotoredukcji w kierunku użytecznych węglowodorów poprzez bezpośrednie przeniesienie elektronu z drugiego składnika hybrydy - półprzewodnikowego MOF (aktywnego w świetle widzialnym); oraz (2) badaniem fundamentalnych mechanizmów fotokonwersji CO<sub>2</sub> zachodzących w obecności heterostruktur typu MOF-MOF za pomocą technik in-situ i analizy widm akcji.

Otrzymane heterostrukтуры zostaną kompleksowo scharakteryzowane przy użyciu metod mikroskopowych (SEM, SEM-EDX, HR-TEM, TEM-EDX-EELS), spektroskopowych (PL, DRS UV-Vis, FTIR, Raman, XPS) i rentgenowskich (XRD). Powierzchnia właściwa i zdolność adsorpcji (w stosunku do CO<sub>2</sub> i wybranych węglowodorów) zostaną określone za pomocą analizatora powierzchni właściwej i porowatości. Dynamika przeniesienia ładunku w heterostrukturach typu MOF-MOF zostanie zbadana z zastosowaniem metod elektrochemicznych i spektroskopowych (pomiarów fotoprądu i fotopotencjału w funkcji czasu, pomiarów impedancyjnych fotopotencjału i fotoprądu z modulowaną intensywnością światła, elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej oraz czasowo-rozdzielczej spektroskopii fluorescencji). Otrzymane materiały będą badane w reakcji fotokonwersji CO<sub>2</sub> pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis i Vis (reakcje w fazie gazowej oraz w fazie wodnej nasyconej CO<sub>2</sub>). Finalnie dla najbardziej obiecujących materiałów hybrydowych zostanie zbadany mechanizm fotokonwersji CO<sub>2</sub> w użyteczne paliwa i związki chemiczne za pomocą technik in-situ tzn. w warunkach prowadzenia fotokonwersji CO<sub>2</sub> i analizy widm akcji.

Spodziewanym osiągnięciem niniejszego projektu będzie postęp w poszukiwaniach nowych materiałów charakteryzujących się polepszoną zdolnością (w stosunku do obecnie znanych materiałów) fotokonwersji CO<sub>2</sub> w użyteczne paliwa i związki chemiczne. Z drugiej strony badania mechanizmów fotokonwersji CO<sub>2</sub> umożliwi sformułowanie ogólnych wniosków na temat heterostruktur typu MOF-MOF. Wiedza w tym zakresie może okazać się kluczowa w projektowaniu nowych, niedrogich i nietoksycznych materiałów o dużej skuteczności w procesach fotokatalitycznych indukowanych promieniowaniem z zakresu widzialnego.