

Globalna emisja CO₂ przekracza 30 gigaton rocznie, przy czym wzrosła ona o ponad 15 % w ciągu ostatniej dekady z czego tylko ok 1% z tego rocznie jest usuwane ¹. CO₂ jest jednym z głównych gazów odpowiedzialnych za efekt cieplarniany. Sprawia to że w ostatnich latach zagadnienia związane z redukcją jego emisji jak również z jego przetwarzaniem stały się niezwykle istotne. Elektrochemiczna konwersja stanowi obiecującą, przyjazną środowisku naturalnemu metodę utylizacji CO₂ oraz może stanowić doskonały sposób magazynowania energii pochodzącej z odnawialnych źródeł w postaci węglowodorów lub innych związków chemicznych mających duże znaczenie przemysłowe. W dobie rosnącej emisji gazów cieplarnianych będącej źródłem zmian klimatycznych coraz więcej uwagi poświęca się badaniom mającym na celu rozwój stabilnych, umożliwiających selektywną i wydajną konwersję CO₂ katalizatorów. Szczególną uwagę w tym kontekście poświęca się miedzi. Katalizatory oparte na miedzi lub jej stopach są najwydajniejszymi katalizatorami dla elektrochemicznej redukcji CO₂ ². Jest metalem na powierzchni którego redukcja CO₂ przebiega z utworzeniem wiązania podwójnego C=C prowadząc do powstawania węglowodorów C₂₊ ³. Interesującym rozwiązaniem, umożliwiającym wykorzystanie energii słonecznej jest fotochemiczna konwersja, której w ostatnich latach jak również obecnie poświęca się wiele uwagi. Niestety dużą wadą tejże metody jest mała wydajność oraz szybkość konwersji. Idealnym rozwiązaniem gwarantującym dużą wydajność oraz umożliwiającym wykorzystanie energii słonecznej jest metoda fotoelektrochemiczna. Niestety podobnie jak inne metody wymaga ona odpowiedniego, stabilnego katalizatora metal-półprzewodnik na powierzchni którego redukcja dwutlenku węgla będzie przebiegać w sposób wydajny i selektywny – umożliwiając otrzymanie określonych produktów poprzez kontrolę parametrów procesu.

Szczególnie interesującym półprzewodnikiem wykorzystywanym również do fotochemicznej redukcji CO₂ do paliw oraz związków chemicznych jest domieszkowany borem grafitowy azotek węgla (B-g-C₃N₄). Jest on tani, łatwy do zsyntezowania, nieszkodliwy dla środowiska naturalnego oraz jest bardzo stabilny ¹. Jego interesujące właściwości sprawiły, że w ostatnich latach poświęca się mu wiele uwagi ⁴. Położenie pasma przewodzenia B-g-C₃N₄ w zakresie potencjałów niższych niż wartości potencjałów red-ox dla redukcji CO₂ do CO, CH₄ oraz C₂H₄ czyni go bardzo interesującym w kontekście zastosowań związanych z fotoelektrochemiczną konwersją CO₂. Można zatem przypuszczać, że powierzchniowa, częściowa modyfikacja powierzchni metalicznej miedzi lub jej stopów naniesionych metodą napyłania magnetronowego lub też metodą elektrochemiczną polegająca na elektroforetycznym osadzeniu półprzewodnikowego B-g-C₃N₄ ⁵ pozwoli na otrzymanie materiałów charakteryzujących się wysoką wydajnością oraz stabilnością w procesie fotoelektrochemicznej redukcji CO₂ do węglowodorów. Dodatkowo zastosowanie zamiast miedzi jej stopów z Pd, Ag, oraz Zn pozwoli na zmianę wartości nadpotencjału dla reakcji elektrodowych odpowiedzialnych za konwersję oraz na zmianę właściwości sorpcyjnych powierzchni względem cząsteczek CO₂ oraz CO ⁶.

Tematyka badawcza będąca przedmiotem projektu poświęcona jest syntezie oraz charakteryzacji zupełnie nowych, nie badanych wcześniej materiałów, mogących charakteryzować się unikatowymi w kontekście konwersji CO₂ właściwościami. Głównym problemem badawczym podjętym w ramach projektu jest opracowanie metodologii otrzymywania trójskładnikowych hybrydowych materiałów Cu-(Pd, Ag, Zn)-(B-g-C₃N₄) oraz jej optymalizacja w kontekście właściwości fotoelektrokatalitycznych dla reakcji redukcji CO₂ do węglowodorów w elektrochemicznym reaktorze przepływowym. Analiza właściwości fotoelektrokatalitycznych poprzedzona będzie kompleksowymi badaniami materiałów w kontekście ich właściwości strukturalnych, półprzewodnikowych, morfologii oraz zdolności do generowania fotoprądów. Scharakteryzowane warstwy przebadane zostaną pod kątem ich selektywności, wydajności oraz stabilności w procesie elektrochemicznej konwersji CO₂ do węglowodorów. Warstwy nanoszone będą na powierzchnię elektrod gazoprzepuszczalnych z wykorzystaniem dwóch alternatywnych metod, pozwalających na uzyskanie materiałów mogących różnić się diametralnie w kontekście ich właściwości: napyłania magnetronowego – pozwalającego na uzyskanie cienkich warstw katalizatora o morfologii zbliżonej do morfologii podłoża oraz metody elektrochemicznej która w zależności od zastosowanych parametrów elektrolizy pozwala na otrzymywanie materiałów o bardzo zróżnicowanym stopniu rozwinięcia powierzchni, od warstw odzwierciedlających morfologię podłoża, poprzez warstwy porowate do struktur o bardzo zróżnicowanym kształcie.

Należy podkreślić, że w literaturze nie ma wyników badań poświęconych kompozytom będącym stopami miedzi otrzymywanymi metodą napyłania magnetronowego lub elektroosadzania na GDE z powierzchnią funkcjonalizowaną B-g-C₃N₄ – nanoszonym elektroforetycznie oraz analizie ich właściwości fizykochemicznych. Szczególnie interesująca będzie analiza ich selektywności, wydajności oraz stabilności w procesie fotoelektrochemicznej syntezy węglowodorów z dwutlenku węgla.

- (1) Lu, Q. et al. *Green Chemistry* **2021**, 23, 5394.
- (2) Zhang, B. et al. *Journal of Energy Chemistry* **2017**, 26, 1050.
- (3) Yao, K. et al. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, 8, 11117.
- (4) Fronczak, M. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2020**, 8, 104411.
- (5) Xu, J. et al. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, 8, 13058.
- (6) Xiong, B. et al. *Applied Surface Science* **2021**, 567, 150839.