

Aktywacja cząsteczki CO₂ w procesach elektro- fotochemicznych w kierunku fotoindukowanej konwersji do węglowodorów oraz lekkich alkoholi

Opiekunowie

Prof. dr hab. Jan Augustyński

Centrum Nowych Technologii UW, Laboratorium Fotoelektrochemii i Konwersji Energii Słonecznej, ul. Banacha 2c, 02-089 Warszawa

e-mail: j.augustynski@cent.uw.edu.pl, Jan.Augustynski@unige.ch

Dr hab. Rafał Jurczakowski

Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski

ul. Żwirki i Wigury 101,

02-089 Warszawa

e-mail: rafjur@chem.uw.edu.pl

Tematem projektu są szeroko zakrojone badania materiałów półprzewodnikowych o przewodnictwie dziurowym jako katalizatorów aktywacji cząsteczki CO₂ do jej wydajnej redukcji wspomaganej energią światła słonecznego.

Obiekty badań

Obiektem badań będą półprzewodnikowe tlenki o przewodnictwie typu-p (dziurowym), które na skutek absorpcji promieniowania świetlnego umożliwią zajście reakcji nawet przy potencjale mniej ujemnym niż potencjał termodynamiczny, czyli obniżenie nadpotencjału redukcji CO₂. Ograniczeniem wynikającym ze struktury elektronicznej materiału jest niska koncentracja elektronów w pasmie przewodnictwa co prowadzi do braku aktywności katalitycznej w kierunku redukcji CO₂. W celu zwiększenia gęstości elektronów w pasmie przewodnictwa, projekt zakłada wytworzenie kompozytowego złącza półprzewodnikowego typu p-n. W konstrukcji złącza kompozytowego, wybrane półprzewodniki powinny posiadać potencjały pasm tak dobrane aby potencjał pasma przewodnictwa półprzewodnika, typu-n, był mniej ujemny niż dla półprzewodnika typu-p, tak aby umożliwić efektywne wykorzystanie fotogenerowanych w półprzewodniku typu-p elektronów, do redukcji CO₂. Poza usytuowaniem krawędzi pasma przewodnictwa, duże znaczenie ma również rozciągnięcie pasma w kierunku bardziej ujemnych potencjałów, a więc wyższych energii, bowiem umożliwia przesunięcie poziomu quasi Fermiego złącza (pod oświetleniem) w kierunku potencjałów bardziej ujemnych warunkujących efektywną redukcję CO₂. Powyższe wymagania dotyczące wyboru półprzewodnika złącza, typu-n, są spełnione przez szereg materiałów tj. np. TiO₂, SrTiO₃ czy KTaO₃

Cele badań

Celem badań podjętych w ramach realizacji pracy doktorskiej będą szeroko zakrojone badania kluczowych aspektów procesu elektroredukcji CO₂, przede wszystkim, ale nie wyłącznie, związane z podniesieniem wydajności reakcji poprzez przeciwdziałanie zachodzącej na elektrodach metalicznych dezaktywacji. Badania te obejmować będą aktywację CO₂ na wybranych katalizatorach metalicznych (Au, Ag, Cu i ich kombinacje) poprzez równoległą dodatkową aktywację wynikającą z interakcji implementowanych nanostruktur plazmowych ze światłem. Kolejnym ważnym celem projektu będą badania mechanizmu transportu elektronu w układzie złącza typu p-n stanowiącego fotokatodę. Konstrukcja złącza typu p-n, ma na celu nie tylko podniesienie wydajności redukcji CO₂ indukowanej światłem, ale umożliwić także zbadanie wpływu obecności nanostruktur plazmowych Au i Ag na mechanizm generowania ładunku, jego akceleracji oraz pułpowania. Do wytworzenia takiego złącza niezbędne będzie selekcja, preparatyka oraz konstrukcja elektrody pracującej zawierającej fotoaktywne materiały półprzewodnikowe o odpowiednio dobranym przewodnictwie. Związany z tym zadaniem, celem pracy będzie identyfikacja produktów aktywacji cząsteczki CO₂ ich dystrybucja oraz określenie selektywności katalizatora w kierunku określonych produktów.

Metodologia badawcza

Podjęmowane kolejno etapy badań, dotyczyć będą podjęcia próby rozpoznania i przeciwdziałania mechanizmowi dezaktywacji elektrod miedzianych. W tym celu wyselekcjonowane nanostruktury plazmoneiczne będą wykorzystane do wzbudzenia plazmoneicznego na miedzi tak aby cała aktywność układu zdeterminowana była własnościami wnoszonymi przez cząstki plazmoneiczne tj. zmiany w powinowactwie powierzchni do substratów oraz produktów przejściowych zachodzących reakcji. Długotrwałe procesy fotoelektrolizy z wykorzystaniem elektrod miedzianych lub układów bimetalicznych z miedzią, będą miały na celu wyselekcjonowanie stabilnego układu pod kątem wysokich i stałych w długim czasie prądów redukcji CO₂. Widma XPS będą również kluczowym elementem przy identyfikacji składu powierzchni w celu rozpoznania mechanizmu dezaktywacji i ponownej aktywacji elektrokatalizatora miedzianego. Etap następny, stanowić będzie konsekwencję aktywności wytworzonych układów, w kierunku dokładniejszej analizy produktów redukcji CO₂. Analiza ta opierać się będzie na wartościach prądów umożliwiających obliczenie wydajności konwersji CO₂ do produktów oraz na detekcji tych produktów, w funkcji narzucanego potencjału, techniką chromatografii gazowej sprzężonej z detektorem mas. Kolejne analizy będą prowadzone w funkcji kolejnych zmiennych tj. wprowadzania cząstek plazmoneicznych i następnie dodatkowego współkatalizatora osadzonego na powierzchni elektrody pracującej. Kolejnym ważnym zagadnieniem podjętym w projekcie będzie synteza nowych materiałów półprzewodnikowych oraz konstrukcja układu fotokatody wynikająca z połączenia półprzewodnika typu-p z półprzewodnikiem typu -n. W celu pełnej charakteryzacji wytworzonych układów, wdrożone zostaną badania z użyciem sondy Kelvina sprzężonej ze światłowodem do pomiaru zmiany potencjału powierzchniowego w funkcji długości fali oraz w funkcji intensywności oświetlenia. Celem badań będą również pomiary w funkcji czasu impedancji tego rodzaju elektrod. Będą one również dotyczyły efektu rodzaju i przewodnictwa stosowanych roztworów elektrolitów. Metoda elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) polega na narzucaniu na próbkę utrzymywaną przy stałym potencjale składowej zmiennej potencjału o małej amplitudzie i pomiar odpowiedzi prądowej układu. Pomiary prowadzi się zmieniając częstotliwość w szerokim zakresie, co pozwala na wyznaczenie stałych czasowych i ich charakteru (elementy dyskretne, czy rozproszone). Znajdując układ zastępczy opisujący dobrze dane doświadczalne lub dopasowując dane do przewidywań otrzymanych na drodze modelowania, można obliczyć wartości parametrów charakteryzujących układ, takich jak stężenie nośników mniejszościowych, czy potencjał pasm płaskich badanego materiału półprzewodnikowego. Układ badany metodą EIS musi się znajdować w stanie stacjonarnym. W przypadku badań układów zmiennych w czasie zastosowana będzie ogólniejsza metoda jednoczesnej analizy częstotliwości i czasu (Joint Time - Frequency Analysis).

Przewidywane efekty badań

Przewidywanym efektem proponowanego projektu będzie w pierwszym rzędzie zrozumienie zjawisk dezaktywacji oraz wtórnej reaktywacji katalizatorów reakcji redukcji CO₂ na skutek oddziaływania z nanostrukturami plazmoneicznymi wnoszącymi do układu zmianę we właściwościach strukturalnych, optycznych oraz katalitycznych. Ważnym aspektem będzie również powiązanie mechanizmu aktywacji cząsteczki CO₂ z rozkładem otrzymanych produktów oraz identyfikacja i konstrukcja fotokatody umożliwiającej długą i stabilną pracę w czasie, z dobrą wydajnością w kierunku fotoindukowanej konwersji CO₂ do węglowodorów i lekkich alkoholi.

Interdyscyplinarność projektu

Zagadnienie aktywacji cząsteczki dwutlenku węgla, ze względu na swoją wszechstronność związaną z obecnością tej trwałej cząsteczki zarówno w układach biologicznych, chemicznych czy środowiskowych stanowi doskonały przykład badań interdyscyplinarnych. Założenie to poparte jest faktem, przeciążonego obecnie obiegu węgla w przyrodzie. Poprzez fotosyntezę natura pokazuje nam jak można zamienić padające promieniowanie słoneczne w użyteczną energię. Jednakże, to co odbywa się w naturze, jest wyjątkowo trudne do odtworzenia w naszej makroskopowej rzeczywistości. Ponadto, nasza cywilizacja wykorzystuje naturalne surowce szybciej niż się one odnawiają, tak więc problem gazów cieplarnianych stanie się realnym problemem już w niedalekiej przyszłości. Dlatego, stworzenie efektywnego sposobu konwersji CO₂ staje się pilną potrzebą aby zapewnić przyszłym pokoleniom zaopatrzenie w paliwa otrzymywane z czystej i odnawialnej energii.

Wykorzystanie energii która w sposób ciągły dociera do ziemi ze słońca, jest ważnym globalnym wyzwaniem ponieważ jest kilka rzędów większa niż inne odnawialne źródła energii. Kolejną przewagą energii słonecznej jest możliwość przeprowadzania reakcji chemicznych których to produkty umożliwiają magazynowanie olbrzymich porcji energii w wiązaniach chemicznych które z kolei mogą być uwolnione w naturalnym obiegu węgla lub powtórnie użyte w jakiegokolwiek technologii opierającej się na węglu. Cząsteczka CO₂ jest bardzo stabilna i odporna na bezpośredni rozkład nawet w tak wysokich temperaturach jak 2000°C. Wkład energii potrzebny do przeprowadzenia reakcji redukcji cząsteczki CO₂ do węglowodorów, może być dostarczony przez padające światło. Aktywacja tej bardzo stabilnej molekuly inicjuje wieloetapową sekwencję reakcji prowadzącą do powstania rodnika. Wytworzenie tylko tego pierwszego w szeregu produktu pośredniego wymaga potencjału - 1.89 V względem standardowej elektrody wodorowej (SHE). Kolejne etapy dotyczą formacji produktów określonych przez liczbę elektronów i protonów biorących udział w reakcji chemicznej. Jednakże, standardowe potencjały tworzenia poszczególnych produktów, nie są oddalone od siebie i kontrola powstawania określonego produktu musi odbywać się za pomocą doboru katalizatora lub/i współkatalizatora oraz warunków redukcji. Dlatego tak **ważne jest, zrozumienie początkowej aktywacji CO₂, adsorpcji oraz mechanizmu redukcji aby móc wydajniej prowadzić proces redukcji CO₂.** Odkrycie i zrozumienie nawet już pojedynczego procesu da nam wgląd w mechanizm całego układu. Z tego też względu elektrowytworzenie cząsteczki CO₂ i wytwarzanie z niej bazujących na węglu nośników energii zajmuje naukowców od przeszło 100 lat.

Bazując na powyższym opisie zjawisk, które wchodzą w zakres procesów umożliwiających aktywację CO₂, a następnie rozkład i identyfikację produktów w celu ich wtórnego wykorzystania, można kolejno wymienić dziedziny nauki z podstaw których należy czerpać aby te procesy zrozumieć i prawidłowo przeprowadzić. Jako pierwsze należy uwzględnić biologiczne podejście do zjawiska fotosyntezy, a następnie wejść głębiej w zagadnienie biomimetyki aby te procesy odtworzyć w środowisku makroskopowym. Wytworzenie materiału do badań jak i jego aktywacja poprzez dostarczenie energii aktywacyjnej uruchamia procesy z pogranicza fotoelektrochemii, elektrochemii, chemii fizycznej oraz katalizy. Powiązanie oraz czerpanie z aktualnego stanu wiedzy w tych dziedzinach, stanowi z pewnością o interdyscyplinarności proponowanego projektu badań.

Podział zadań pomiędzy Opiekunów projektu:

Prof. Jan Augustyński: CeNT, Laboratorium Fotoelektrochemii i Konwersji Energii Słonecznej

Realizacja wstępnych badań związanych z obecnością CO₂ w obiegu węgla; mimetyka procesów zachodzących w naturalnym procesie fotosyntezy; wykorzystanie energii słonecznej jako źródła aktywacji fotokatalizatorów w kierunku redukcji CO₂; zaprojektowanie

i wytworzenie układów wzmacnianych pułapkowanie światła poprzez sprzężenie plazmoneczne oraz zastosowanie ich do aktywacji cząsteczki CO₂; modelowanie struktury katalizatora i badanie jego wpływu na selektywność oraz dystrybucję produktów rozkładu; konstrukcja hetero-złącza oraz przeprowadzenie pełnej oceny wydajności takich układów w procesie konwersji energii poprzez fotoredukcję CO₂; detekcja produktów reakcji technikami chromatograficznymi; Opieka merytoryczna nad wyżej wymienionymi zadaniami badawczymi.

Dr. hab. Rafał Jurczakowski: Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, UW

Aktywacja cząsteczki CO₂ w podejściu elektrokatalitycznym obejmującym syntezę katalizatorów metalicznych, badanie wpływu potencjały na selektywność procesu oraz dystrybucję produktów, badanie czasu życia nośników prądu, ewaluacja wydajności elektrokatalitycznej; detekcja produktów reakcji techniką DEMS; Opieka merytoryczna nad wyżej wymienionymi zadaniami badawczymi.

Prosimy o kontakt przed wyborem tematyki badań w celu uzyskania zgody opiekunów przed rozmową kwalifikacyjną