

Na ładowanie natury wydaje się bardzo kuszące w kontekście obecnie przeciwnego obiegu węgla w przyrodzie. Poprzez fotosyntezę natura pokazuje nam jak można na ziemi przechowywać promieniowanie słoneczne w postaci energii. Jednak to, co odbywa się w naturze, jest wyjątkowo trudne do odtworzenia w naszej makroskopowej rzeczywistości, a tym samym do produkcji paliwa na duże skale. Ponadto, nasza cywilizacja wykorzystuje naturalne surowce szybciej niż się odnawiają, tak więc problem gazów cieplarnianych staje się realnym problemem już w niedalekiej przyszłości. Dlatego, stworzenie efektywnego sposobu konwersji  $\text{CO}_2$  staje się pilną potrzebą, aby zapewnić przyszłemu pokoleniu 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 powodów, dla których inne odnawialne źródła energii. Kolejną przewagą energii słonecznej jest możliwość przeprowadzania reakcji chemicznych, których to produkty można magazynować w dużych ilościach energii w związkach chemicznych, które z kolei mogą być uwolnione w naturalnym obiegu węgla lub powtórnie użyte w jakiegokolwiek technologii operacyjnej się na węgla. Człystka  $\text{CO}_2$  jest bardzo stabilna i odporna na bezpośredni rozkład nawet w tak wysokich temperaturach jak  $2000^\circ\text{C}$ . Wkład energii potrzebny do przeprowadzenia reakcji redukcji czystki  $\text{CO}_2$  do węgla, może być dostarczony przez padające światło. Aktywacja tej bardzo stabilnej molekuly inicjuje wieloetapową sekwencję reakcji prowadzącą do powstania rodnika  $\text{CO}_2$  - przez transfer elektronu z wzbudzonego katalizatora do najniższego nieobsadzonego orbitalu molekularnego (LUMO) czystki  $\text{CO}_2$ . Wytworzenie tylko tego pierwszego w szeregu produktu pośredniego wymaga potencjału  $-1.89\text{ V}$  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 ważnym jest, zrozumienie początkowej aktywacji  $\text{CO}_2$ , adsorpcji oraz mechanizmu redukcji aby móc wydajnie prowadzić proces redukcji  $\text{CO}_2$ .** Odkrycie i zrozumienie nawet już pojedynczego procesu da nam wgląd w mechanizm całego układu. Z tego też względu elektroredukcja czystki  $\text{CO}_2$  i wytwarzanie z niej bazujących na węglu nośników energii zajmuje naukowców od przeszło 100 lat.

Miedź, jest jednym z katalizatorów umożliwiających elektroredukcję  $\text{CO}_2$  do mieszaniny węgla i alkoholi. zachodząca z wysoką wydajnością i w sposób ciągły. Niemniej jednak, wraz z upływem czasu następuje dezaktywacja tej elektrody na skutek silnej adsorpcji produktów pośrednich, a tym samym wyczerpania się miejsc aktywnych na elektrodzie. Jednym z możliwych rozwiązań, zaproponowanym w ramach niniejszego projektu jest implementacja czystek plazmowych i wykorzystanie ich rezonansu do zmiany właściwości optycznych i adsorpcyjnych elektrody pracującej. Oddziaływanie wzbudzonych plazmonów z zaadsorbowanymi produktami pośrednimi, umożliwia obniżenie bariery potencjału, co może być kluczowym elementem w procesie ponownej aktywacji katalizatora i umożliwić jego stałą i wydajną pracę w czasie.

Kolejnym ważnym celem projektu jest wykorzystanie zjawiska fotoemisji elektronu zachodzącej na skutek zanikającej aktywności modów plazmowych. Zjawisko fotoemisji jest wzmacniane aktywnością plazmową, a więc uzyskanie wysokich i stałych w czasie prądów katodowych warunków będzie stabilne i efektywne elektroredukcji  $\text{CO}_2$ . Badania zjawiska fotoemisji i jej wpływu na rozkład produktów redukcji będą prowadzone na elektrodach złotych, srebrnych i miedzianych. Wybór tych metali jest związany z ich aktywnością plazmową, ale też różnicuje mechanizm adsorpcji  $\text{CO}_2$  do powierzchni katalizatora. Złoto i srebro wiążą  $\text{CO}_2$  oraz stabilizują  $\text{CO}_2^*$ , przez co reakcja redukcji jest ograniczona do tylko jednego produktu, do  $\text{CO}$ . Miedź natomiast umożliwia konwersję  $\text{CO}_2$  do szeregu węglowodorów, alkoholi czy aldehydów. Aby wykorzystać zalety obu katalizatorów, wytworzone zostaną układy bimetaliczne zawierające w swoim składzie srebro lub złoto oraz miedź. Spodziewanym rezultatem katalitycznym takich układów będzie eliminacja problemu dezaktywacji elektrod metalicznych oraz zmiana w adsorpcji produktów do zmodyfikowanych powierzchni, a tym samym wzrost aktywności katalitycznej w kierunku konwersji  $\text{CO}_2$ .

Obszerne badania zjawisk indukowanych światłem obejmują także implementację uzyskanej wiedzy do konstrukcji wydajnego układu złącza typu p-n stanowiącego fotokatodę. Taka geometria elektrody umożliwi zwiększenie energii wygenerowanych elektronów, a poprzez zmianę potencjału indukowanego dopasowaniem się pasm w złączu p-n, redukcja  $\text{CO}_2$  zachodzi będzie przy bardziej ujemnym potencjale. Wzrost wydajności układu będzie przekładał się na zmianę w dystrybucji produktów, z  $\text{CO}$ , jako głównego produktu redukcji  $\text{CO}_2$  do  $\text{HCOOH}$  i w węglowodorów.

**Spodziewanym osiągnięciem tego projektu będzie postępowanie w identyfikacji i zrozumieniu aktywacji czystki  $\text{CO}_2$  indukowanej światłem, w kierunku redukcji  $\text{CO}_2$  do węglowodorów i alkoholi.**