

Síntese de compostos de maior valor agregado a partir da redução eletroquímica de CO₂ aprimorada por plasmônica sobre materiais de Cu₂O-Ag

O crescente impacto das mudanças climáticas torna urgente a busca por alternativas de utilização e mitigação do CO₂ de origem antropogênica. Nesse contexto, a reação de redução eletroquímica de (CO₂RR) se mostra uma alternativa promissora para produzir compostos de interesse econômico, como precursores de plásticos verdes e combustíveis, com principal destaque para compostos C₂₊ de maior valor agregado. Tais compostos são obtidos a partir do uso de catalisadores de Cu, mas ainda sem viabilidade tecno-econômica. Catalisadores de Cu derivados do Cu₂O recebem atenção adicional por sua maior atividade e seletividade para a formação desses compostos por conta da presença de átomos de oxigênio subsuperficiais, Cu⁺ residual e a criação de defeitos cristalinos durante a redução, sendo também possível controlar a morfologia do material para a controlar a seletividade. Além disso, uma forma promissora de ampliar a eficiência desse processo é a partir do fenômeno de ressonância plasmônica causado pela excitação eletrônica de nanopartículas (NPs) condutoras por luz, o que pode aprimorar reações eletroquímicas. A utilização de NPs de Cu e Ag, combinadas com iluminação em uma faixa específica de comprimento de onda, possibilita um estudo detalhado das contribuições destes efeitos na eletrocatalise. NPs de Ag são especialmente interessantes para o estudo desse efeito, pois além de possuírem atividade plasmônica, também contribuem para a produção de *CO em excesso, facilitando o acoplamento C-C.

Tendo em vista esses aspectos, o projeto visa a síntese de materiais mistos de Cu₂O decorados com NPs de Ag para aprimorar a eletrocatalise de CO₂ a produtos C₂₊. Até o momento, foram testados catalisadores de Cu₂O com diferentes morfologias, octaédrica (111) e cúbica (100), com o intuito de verificar se a plasmônica desloca o equilíbrio para a formação dos mesmos produtos preferenciais dessas facetas ou os mesmos caminhos reacionais são favorecidos, independente da faceta. Foi feita a caracterização dos materiais por microscopias de transmissão e varredura, além de espectroscopia na região UV-Vis. Para avaliar o desempenho eletrocatalítico, foram realizados estudos dos perfis j/E durante a CO₂RR na ausência e presença de laser verde (532 nm), parcialmente correspondente à ressonância plasmônica do Cu. Observa-se que a adsorção de H₂O/H₃O⁺ é bloqueada pela maior adsorção de *CO nos cubos, resultando em menor densidade de corrente; e que a excitação eletrônica contribui para a redução do Cu₂O, intensificando os picos em -0,33 e -0,12 V_{RHE}. A presença de um pico em -0,9 V_{RHE} sob iluminação indica o favorecimento da CO₂RR em um potencial típico de maior eficiência faradaica para C₂₊. Planeja-se neste projeto a realização testes com laser azul (405 nm), correspondente à banda de extinção da Ag, tendo como objetivo final o melhor entendimento da CO₂RR aprimorada por plasmônica.

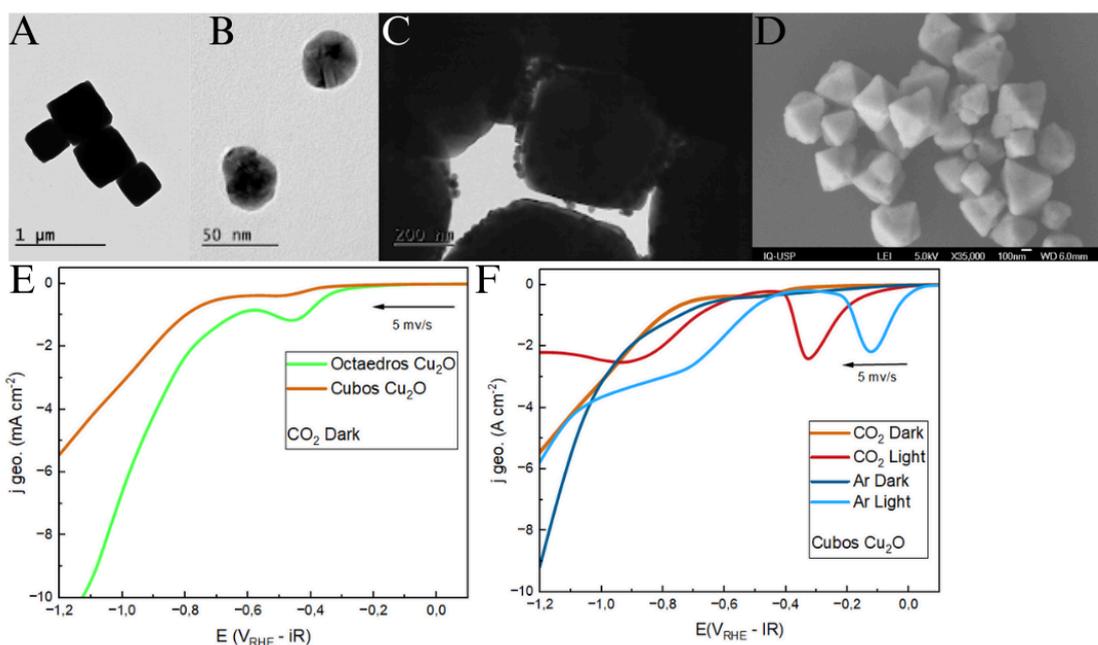


Figura 1: Microscopias de transmissão do Cu₂O na morfologia cúbica (A), das NPs de Ag isoladas (B) e do material híbrido Cu₂O-Ag (C). Microscopia de varredura do Cu₂O na morfologia octaédrica (D). Perfis j/E de 0,3 a -1,2V_{RHE} a 5 mV s⁻¹ do Cu₂O de ambas as morfologias em KHCO₃ 0,1 mol L⁻¹ saturada com CO₂ (pH ~ 6.8) no escuro (E), e apenas do material cúbico em KHCO₃ 0,1 mol L⁻¹ saturada com CO₂ (pH ~ 6.8) e Ar (pH ~ 8.9), no escuro (dark) e com a incidência de laser de 532 nm com potência específica de 2.5 W cm⁻² (light) (F).