الرسالة بعنوان/ **استخدام عوامل الحفزضوئية المشتقة من بعض أكاسيد العناصر الانتقالية فى عملية اختزال ثانى أكسيد الكربون.**

## ملخص


لرسالة الدكتوراة الخاصة بالدارس/ **محمود سيد قرنى علوانى** المدرس المساعد بقسم الكيمياء-كلية العلوم-جامعة الفيوم

يعد الاختزال التحفيزي لثاني أكسيد الكربون باستخدام الطاقة الشمسية للوقود الغني بالطاقة (أي التمثيل الضوئي الاصطناعي) حلاً مثاليًا للتخفيف من مشاكل البيئة والطاقة. على الرغم من بذل جهود كبيرة لاستكشاف إمكانات مواد التمثيل الضوئي الاصطناعية لاختزال ثاني أكسيد الكربون ، إلا أن تحويل ثاني أكسيد الكربون عن طريق التمثيل الضوئي الاصطناعي لا يزال يمثل تحديًا. تعتبر أكاسيد العناصر الانتقالية مثل $TiO_2$ و $Fe_2O_3$ و $Cu_2O$ و $ZnO$ ومركباتها ذات السمات الهيكلية والبلورية والسطح التي يتم التحكم فيها جيدًا، تعتبر عوامل حفزية ضوئية واعدة لاختزال ثاني أكسيد الكربون. و ذلك بسبب وفرتها الهائلة وعدم سميتها وثباتها العالي في أنظمة التفاعل.

على الرغم من هذه المزايا ، فإن أشباه الموصلات القائمة على أكاسيد العناصر الانتقالية لا تستجيب إلا للأشعة فوق البنفسجية ولها نشاط محدود تحت إشعاع ضوء الشمس. إلى جانب ذلك ، تعاني المحفزات الضوئية التي تم تخليقها اعتمادا على أكاسيد العناصر الانتقالية أحادية المكون من السرعة الهائلة لاتحاد الالكترونات المثارة مع الفجوات بسبب نقص القوى الدافعة للفصل بينهما. لذلك ، تم اقتراح طرق مختلفة لتحسين أداء المحفزات الضوئيية المستندة إلى أكاسيد العناصر الانتقالية نحو اختزال ثاني أكسيد الكربون. في هذا العمل ، تم تقديم استراتيجيات تعديل مختلفة لـ كاسيد العناصر الانتقالية لتعزيز نشاطها تجاه الاختزال الضوئي لثاني أكسيد الكربون ، بما في ذلك التحميل بعناصر لها نشاط بلازمونى، وتشكيل الهيكل المجوف ، والمنشطات المشتركة ، وبناء مخططات S غير المتجانس ، على النحو التالي:

(١) استخدمنا إستراتيجية جديدة تسمح بنمو جسيمات النحاس النانومترية في الموقع على أكسيد النحاسوز ذو الشكلى الهرمى ثمانى الأوجه. يعمل الكربون غير المتبلور المتشكل على سطح أكسيد النحاسوز كعامل مختزل لتحويل أيونات النحاس داخل شبكة أكسيد النحاسوز إلى جسيمات النحاس النانومترية. يضمن النمو في الموقع اقترانًا من ناحية الطاقة لكلا من أكسيد النحاسوز و جسيمات النحاس النانومترية، مما يتيح تمديد نطاق الامتصاص الطيفى بالإضافة إلى تحقيق انتقال نقل الشحنة البينية المستحث بالبلازمون عند إثارة رنين البلازمون السطحي فى النحاس. تتضمن هذه الطريقة النقل المباشر للإلكترون من المعادن البلازمية إلى الحالات المستقبلة في أشباه الموصلات. يتم تعزيز هذا الانحلال البلازموني عن طريق الاقتران المداري القوي وخلط المستويات الإلكترونية في المعادن البلازمية و شبه الموصل.نظرًا للسمات الفريدة لـنظام جسيمات النحاس النانومترية/أكسيد النحاسوز، حقق هذا النظامنشاطًا مرغوبًا فيه لاختزال ثاني أكسيد الكربون بمعدل يزيد مرتين عن أكسيد النحاسوز. وأثبت النظام كفاءته الرائعة لاختزال ثاني أكسيد الكربون حتى تحت تأثير إشعاع الأشعة تحت الحمراء.

(٢) تم استخدام نهج الوعاء الواحد السهل لتصميم كرات مجوفة ثلاثية الغلاف من أكسيد الزنك والمطعم بالمنجنيز والكربون. استخدم هذا النظام كمحفز ضوئي فعال لاختزال ثاني أكسيد الكربون. تعمل أيونات المنجنيز فى حالات التكافؤ القابلة للتحويل كـ "محفز مساعد مؤين" لتعزيز امتصاص ثاني أكسيد الكربون ورفع كفاءة امتصاص الضوء للنظام. إلى جانب ذلك ، يمكن لأيونات المنجنيز التقاط الإلكترونات المولدة ضوئيًا من أكسيد الزنك وتوفير هذه الإلكترونات لبدء عملية اختزال ثاني أكسيد الكربون. هذه العملية مستمرة بسبب حالات التكافؤ القابلة للتحويل لـلمنجنيز. يتوج التعقيد الهيكلي والتطعيم المزدوج لأكسيد الزنك المحضر بامتصاص واسع للضوء ، وفصل شحنات محسّن ، وامتصاص مناسب لثاني أكسيد الكربون ، كميزات بارزة لمحفز فعال لخفض ثاني أكسيد الكربون. من خلال الاتفادة من هذه الميزات الفريدة ، أظهرت المحفزات الضوئية المعدة أداءً ممتازًا لتحويل ثاني أكسيد الكربون.

(٣) تم تصنيع مخطط S متغاير يتكون من كرات مجوفة ثلاثية الأبعاد من أكسيد الزنك ملفوفة بواسطة طبقات من نيتريد الكربون الجرافيتى. لم يسهّل التجاذب الكهروستاتيكي بين كلا المكونين إلى فصل طبقات نيتريد الكربون الجرافيتى عن بعضها فحسب ، بل عزز أيضًا إطار عمل الحفاز الضوئي. يوفر المحفز الضوئي أكسيد الزنك/ نيتريد الكربون الجرافيتى المحضر معدل إنتاج ميثان عالى ، وهو40 و ٧ مرات أعلى من تلك الخاصة بـ أكسيد الزنك النقي و نيتريد الكربون الجرافيتى ، على التوالي. يُعزى النشاط المحسن إلى امتصاص الضوء الممتد وتقييد عملية اتحاد حاملات الشحنات المثارة. تم استخدام الرنين المغناطيسي الإلكترونى لاستكشاف حركة الشحنات في مخطط S غير المتجانس المحضر. لوحظ اختلاف واضح فى طيف الرنين المغناطيسي الإلكترونى ذات الصلة بعد بناء هيكل مغاير من أكسيد الزنك/ نيتريد الكربون الجرافيتى، مما يشير إلى عملية نقل الإلكترون.