فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۸، شماره‌ی ۴، زمستان ۱۳۹۸

# سنتز میکروپودر نیمه هادی $Ag_2O_2$ به روش الکترولیز پلاسما و مشخصه‌یابی اپتیکی آن

نوع مقاله: علمی پژوهشی

**مسعود رضوانی جلال[۱*]، سعید ابراهیمی[۱]، حسین حجتی[۱]، جواد رضوانی جلال[۲]**

[۱] گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ملایر

[۲] گروه مهندسی برق، دانشگاه صنعتی همدان، همدان

* rezvanijalal@malayeru.ac.ir

***اطلاعات مقاله:***

دریافت: ۲۴ شهریور ۱۳۹۸

پذیرش: ۲۳ آذر ۱۳۹۸

***کلید واژه:***

*الکترولیز پلاسما، گاف انرژی، نیترات نقره، $Ag_2O_2$*

***چکیده:***

*الکترولیز پلاسما از روش‌های نوین سنتز و فرآوری مواد است که در آن از برهمکنش پلاسما با محلول استفاده می‌گردد. در این مقاله، از یک چیدمان ساده تخلیه الکتریکی پین-به-الکترولیت با محلول آبی نیترات نقره در هوای معمولی استفاده شد. مشاهدات تجربی نشان داد که به محض شروع تخلیه الکتریکی و تشکیل پلاسمای هوا بین پین فلزی و سطح محلول، ماده سیاه رنگی در محل تماس پلاسما-محلول شروع به تشکیل می‌کند و به تدریج سراسر الکترولیت را فرا گرفته و در نهایت در کف ظرف ته‌نشین شده و جداسازی می‌گردد. آنالیز XRD نشان داد که ماده سنتز شده $Ag_2O_2$ است. از تصاویر FESEM مشخص شد که این پودر شامل ذرات میکرومتری است. طیف جذبی فرابنفش-مرئی-فروسرخ نزدیک (UV-Vis-MIR) این نمونه نشان داد که یک نیمه هادی با گاف انرژی ۰/۹۴ eV-۰/۹ است.*

## ۱- مقدمه

اخیراً روش‌هایی موسوم به الکترولیز پلاسما و استفاده از آن در سنتز و فرآوری مواد و نانومواد در گزارش های علمی دیده می‌شود که در آنها یکی از (و یا حتی هر دوی) الکترودهای فلزی الکترولیز معمولی با ستونی از پلاسمای گازی جایگزین شده است [۱و۲]. جریان الکتریکی در این نوع الکترولیز به جای اینکه از الکترودهای جامد (و معمولاً فلزی) وارد محلول الکترولیتی شود و واکنش‌های الکتروشیمیایی را آغاز کند از طریق کانال پلاسما به محلول هدایت می‌گردد. البته الکترود پلاسما فقط کار رسانش الکتریکی را انجام نمی‌دهد بلکه به واسطه الکترون‌ها، یون‌ها، ذرات خنثی و رادیکال‌های آزادی که دارد قادر به انجام واکنش‌های پلاسما-الکتروشیمی در سطح مشترک پلاسما-محلول نیز می‌باشد [۳و۴]. الکترولیز پلاسما دارای چندین مزیّت نسبت به الکترولیز معمولی است [۵]: ۱) نیازی به الکترودهای گران‌قیمت فلزی همچون پلاتین و



[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-09 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.6.3 ]

... ندارد و به سادگی با استفاده از هر گاز دلخواهی و صرفاً با ایجاد تخلیه الکتریکی در آن می‌توان یک مسیر رسانا در نقش الکترود (کاتد یا آند) ایجاد کرده و فرآیند الکترولیز را کلید زد، ۲) با تغییر نوع، درصد و فشار گازهای بالای محلول به راحتی می‌توان الکترودهای متنوع پلاسمایی ایجاد کرد، ۳) با کم و زیاد کردن ولتاژ تخلیه الکتریکی و شکل موج و فرکانس آن به آسانی می‌توان اشکال مختلفی از پلاسما مانند تخلیه الکتریکی تابان، کرونا، قوس الکتریکی، سد دی‌الکتریکی[1]، میکروموج، رادیوفرکانس و ... که هر کدام محتوای الکترونی و یونی مختلفی دارند ایجاد کرده و واکنش آنها با محلول را مورد بررسی قرار داد، و ۴) با تغییر قطبش پلاسما، می‌توان الکترولیز پلاسمای آندی یا کاتدی که هر کدام فیزیک خاص خود و محصولات منحصر به فرد خود را دارد ترتیب داد.

گزارش‌های فراوانی از سنتز نانوذرات و یا مواد غیر نانو با روش الکترولیز پلاسما در مراجع دیده می‌شود که به چند نمونه از آنها اشاره می‌گردد. نانوذرات نقره و طلا با استفاده از محلول اسیدی رقیق و آندهای نقره و طلا و به کارگیری میکروپلاسمای آرگون در فشار جو (در نقش کاتد) توسط سانکاران و همکارانش [۶] به دست آمد. همچنین، با استفاده از محلول آبی نیترات نقره به عنوان الکترولیت و نیز آندی از جنس فویل پلاتین در الکترولیز پلاسمای آرگون فشار جو، سنتز موفق نانوذرات نقره و استعمال آنها در تقویت پراکندگی رامان از سوی آنها گزارش شد [۷]. سنتز نانوذرات اکسید مس ($Cu_2O$) از طریق الکترولیز پلاسمای آرگون و محلول آبی $NaCl\text{-}NaOH\text{-}NaNO_3$ و آند مسی توسط گروه مینگدو [۸] با موفقیت انجام گردید. با استفاده از محلول آبی $AgNO_3$ و $HAuCl_4$ در الکترولیز پلاسمای کاتدی آرگون، نانوذرات نقره و طلا توسط ونگ و همکارانش [۹و۱۰] سنتز شد و از آنها در کاربردهای ضدباکتری و نیز آشکارسازی پروتئین تروپونین قلب استفاده گردید. با به کارگیری محلول آبی کلرید آهن توسط همین گروه، سنتز نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4$ نیز عملی شد و در تصویربرداری MRI استفاده گردید [۱۱]. با استفاده از چیدمان الکترولیز پلاسمای ساده و دوگانه گاز هلیوم و محلول‌های متنوعی مانند نیترات نقره، تتراکلرید هیدرید طلا، کلرید آهن (III) و (II) و حتی محلول آبی نمک طعام با آندهای فلزی مختلف، سنتز نانوذرات نقره، طلا و فریت آهن از سوی شیرائی و همکارانش [۱۲و۱۳] گزارش شد. سنتز نانولوله‌های $TiO_2$ از الکترولیز پلاسمای آرگون کاتدی و فویل تیتانیوم آندی به همراه محلول آبی شامل اسید هیدروفلوئوریک در سطح آند نیز توسط اسلامی و همکاران [۱۴] گزارش شد. این گزارش‌ها در کنار مقالات بسیار زیاد و جدیدی که در مراجع به چشم می‌خورد حاکی از آن است که استفاده از الکترولیز پلاسما در سنتز مواد از جذابیت ویژه ای از سوی پژوهش گران برخوردار است و هنوز هم سوال ها و پژوهش های زیادی در این حوزه وجود دارد.

همانطور که اشاره شد در اکثر الکترولیزهای پلاسما از گازهای بی اثری همچون آرگون و هلیوم برای سنتز استفاده شده است. به تازگی، با استفاده از یک چیدمان ساده الکترولیز پلاسما در هوای معمولی و محلول آبی نیترات نقره، میکروذرات بلوری $Ag_2O_2$ توسط نویسندگان مقاله حاضر تهیه شد و درصد ناخالصی موجود در آن به دست آمد

[1] Dielectric Barrier Discharge (DBD)



[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-09 ]

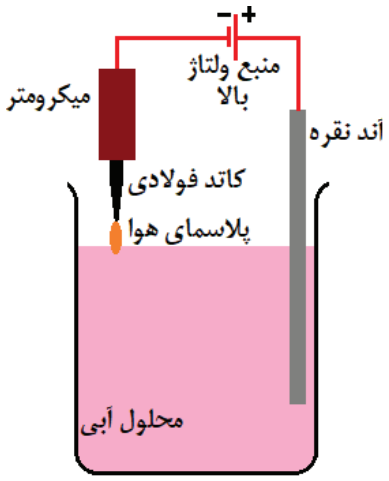
[ DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.6.3 ]

[۱۵]. در این مقاله، میکروپودر $Ag_2O_2$ مورد طیف‌سنجی فرانفش، مرئی، فروسرخ قرار می گیرد و گاف انرژی آن به دست آمده و با سایر روش‌های سنتز مقایسه می‌گردد.

## ۲- چیدمان آزمایشگاهی الکترولیز پلاسما

برای انجام آزمایش از یک چیدمان الکترولیز پلاسمای ساده استفاده می‌شود [۱۵]. محلول مورد نظر در داخل یک بشر ریخته شده و یک ورقه نازک نقره به پهنای ۰٫۵ cm و یک میخ فولادی به قطر ۲ mm، به ترتیب، به عنوان آند و کاتد انتخاب می‌گردد. قسمتی از آند در داخل محلول فرو برده می‌شود ولی کاتد خارج از محلول و در فاصله کمتر از ۱mm از سطح آن (که با یک پیچ میکرومتری قابل تنظیم است) قرار می‌گیرد. انتهای دیگر الکترودها نیز به یک منبع تغذیه ولتاژ بالا متصل می‌گردد. با روشن کردن منبع تغذیه و افزایش آرام آرام ولتاژ آن هوای بین نوک کاتد میخی و سطح محلول دچار تخلیه الکتریکی شده و تبدیل به پلاسمای هوا می شود. به محض تشکیل پلاسما، ماده‌ای (که جنس آن به محلول استفاده شده بستگی دارد) در محل تماس پلاسما-محلول تشکیل می‌شود. در شکل ۱ طرحواره‌ای از این آزمایش نشان داده شده است.

برای انجام آزمایش الکترولیز پلاسما از محلول آبی $AgNO_3$ استفاده شد. بدین منظور غلظت دلخواهی (در اینجا ۰٫۳ مولار) از این نمک تهیه و در بشر ریخته شد. جو بالای محلول نیز هوای معمولی در فشار و دمای متعارف آزمایشگاهی انتخاب شد. به محض روشن شدن دستگاه و برقراری تخلیه الکتریکی پایدار بین نوک کاتد و سطح محلول (در فاصله کمتر از ۱ mm و ولتاژ ۱٫۵ kV~) پودر سیاه رنگی در نقطه تماس پلاسما-محلول شکل گرفت و به مرور در کل ظرف پخش و در کف آن ته‌نشین شد. pH محلول از مقدار ۴ به مقدار ۲ در انتهای آزمایش (که تا ۲ ساعت به طول می‌انجامد) کاهش یافت. این پودر سیاه رنگ توسط دستگاه سانتریفیوژ جدا و چندین بار با آب دوبار تقطیر شسته شد.




**شکل ۱- طرحواره الکترولیز پلاسمای کاتدی استفاده شده در این مقاله.**

برای شناسایی فاز بلوری پودر سنتز شده و ساختمان بلوری آن از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. به منظور مشاهده جزئیات میکروسکوپی محصول از تصویربرداری SEM استفاده شد. آنالیز اتمی EDS برای تعیین عناصر سازنده پودر به کار گرفته شد. از طیف سنجی جذبی فرابنفش-مرئی-فروسرخ نزدیک (UV-Vis-NIR) برای مشخصه‌یابی اپتیکی محصول استفاده شد. از طیف سنجی FTIR نیز برای اطمینان بیشتر از صحت شناسایی پودر بهره گرفته شد.

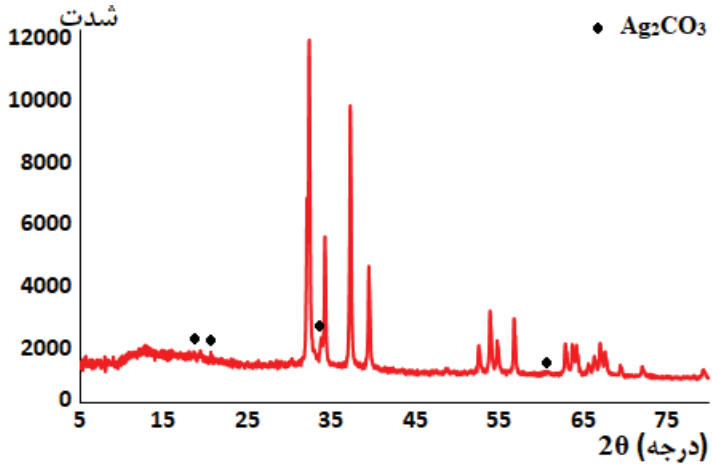


[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-09 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.6.3 ]

## ۳- نتایج و بحث

الگوی XRD محصول در شکل ۲ نشان داده شده است.




**شکل ۲- الگوی XRD پودر سیاه به دست آمده از آزمایش.**

از نتایج XRD مشخص شد که تمام پیک‌های پراشی ظاهر شده در شکل ۲ (بجز قله‌های ریزی که در شکل مشخص شده‌اند) همگی به سوپر اکسید نقره، $Ag_2O_2$، با شماره کارت ۰۹۴۵-۵۱ مربوط هستند. این بلور دارای فاز تک میل ساده با ثوابت شبکه‌ای $a=5/85$ Å، $b=3/48$ Å و $c=5/50$ Å و زوایای یاخته بسیط[2] $\alpha=90$، $\beta=107/51$ و $\gamma=90$ درجه می‌باشد. پیک‌های پراشی ریز دیگری هم در XRD دیده می‌شوند (مشخص شده با علامت "♦") که متعلق به $Ag_2O_2$ نیستند. مقایسه آنها با الگوهای استاندارد XRD نشان می‌دهد که مربوط به $Ag_2CO_3$ هستند. این بدان معناست که در کنار محصول اصلی $Ag_2O_2$ مقادیر اندکی از ناخالصی $Ag_2CO_3$ (که ناشی از دی اکسید کربن موجود در هوا و محلول است) نیز در الکترولیز پلاسما تولید شده است.

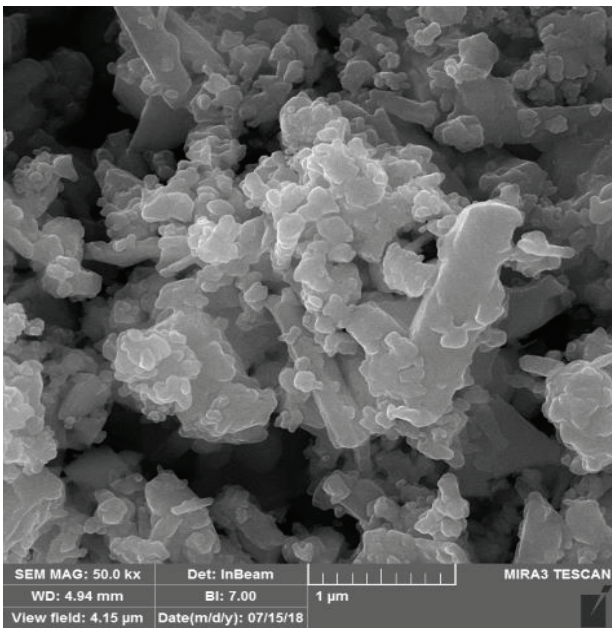
برای مشاهده مورفولوژی پودر سنتز شده از آن تصویر FESEM گرفته شد که در شکل ۳ نشان داده شده است. این تصویر میکروسکوپی به خوبی نشان می‌دهد که پودر حاصل حاوی کلوخه‌های ریز و درشت میکرومتری و زیر میکرومتری از بلورهای $Ag_2O_2$ است. تصویر FESEM این واقعیت را بیان می‌دارد که محصول آزمایش یک پودر میکرومتری بوده و بنابراین نمی‌توان از آن انتظار بروز خواص نانومتری (مانند اثرات وابسته به اندازه همچون رنگ، گاف انرژی، نقط ذوب و ... که مختص نانوپودر تک‌پخش[3] است) را داشت. با این اوصاف معلوم می‌شود که خواص میکروپودر $Ag_2O_2$ سنتز شده باید همان خواص کپه‌ای[4] آن باشد.

[2] Primitive unit cell

[3] Monodisperse
[4] Bulk

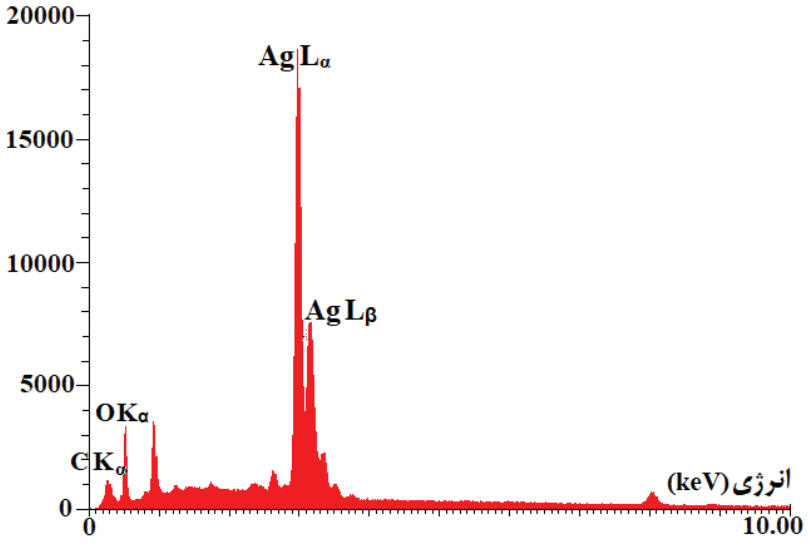


[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-09 ]
[ DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.6.3 ]




**شکل ۳- تصویر FESEM از پودر $Ag_2O_2$ به دست آمده از الکترولیز پلاسما.**

برای اطمینان بیشتر از فرمول شیمیایی محصول بـه دسـت آمده، توزیع عنصری پودر سیاه با آنالیز EDS به دسـت آمـد که نمودار آن در شکل ۴ و داده های آن در جـدول ۱ آورده شده است.




**شکل ۴- طیف EDS پودر سنتز شده.**

**جدول ۱- نتایج آنالیز EDS.**

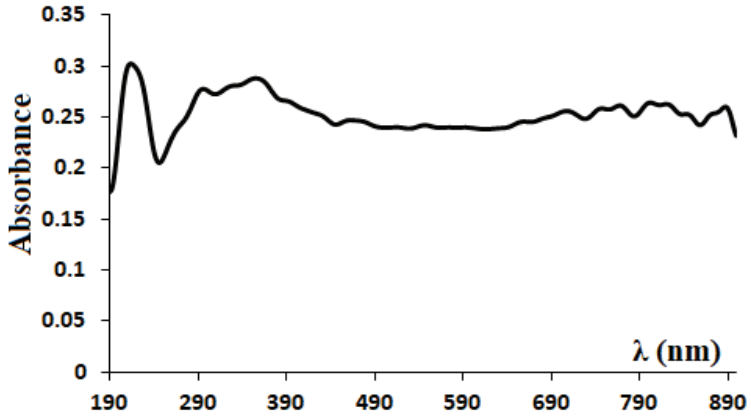
| عنصر | Ag | O | C |
|---|---|---|---|
| درصد اتمی | ۲۸٫۳۸ | ۵۹٫۸۱ | ۱۱٫۸۱ |



[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-09 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.6.3 ]

از داده‌های EDS به خوبی مشهود است که پودر سنتز شده حاوی نقره و اکسیژن بوده و مقدار کمی نیز کربن دارد. البته به ظاهر درصد اتمی اکسیژن (۶۰٪ ~) حدود دو برابر بیشتر از درصد اتمی نقره (۲۸٪ ~) است و ممکن این شُبه ایجاد شود که پودر به دست آمده $Ag_2O_2$ نباشد. بیشتر بودن درصد اکسیژن به نقره را می توان به حضور ناخالصی کربنات نقره مرتبط کرد به این صورت که چون نسبت اکسیژن به نقره آن (۳/۲) از پراکسید نقره (۲/۲) بیشتر است انتظار می‌رود که درصد اکسیژن در محصول نهایی قدری بیشتر از درصد نقره باشد. البته این موضوع نمی‌تواند توجیه درستی برای علت دو برابر بودن درصد اکسیژن به نقره باشد زیرا حتی اگر همه محصول هم کربنات نقره بود باید درصد اتمی اکسیژن ۱/۵ برابر نقره می‌شد. در جواب باید گفت که آنالیز عنصری EDS نسبت به عناصر سبک مانند کربن و اکسیژن حساسیت و دقت کمّی کمتری دارد و عموماً داده‌های آن به صورت کیفی استفاده می‌شود. این بدان معناست که آنالیز عنصری انجام شده فقط تایید می کند که نمونه مورد نظر دارای نقره، اکسیژن و کربن است. این نتیجه با آنالیز XRD که پیش بینی می کند ماده به دست آمده $Ag_2O_2$ است و درصد کمی از $Ag_2CO_3$ در آن وجود دارد کاملاً همخوانی دارد. برای تخمین میزان ناخالصی $Ag_2CO_3$ در محصول اصلی می توان از آنالیز حرارتی استفاده کرد. در آنالیز حرارتی، نمونه مورد نظر به آرامی از یک دما تا دمای مطلوب گرم می شود و تغییر جرم ایجاد شده در آن (که ناشی از تجزیه شیمیایی و فرار گازهای آزاده شده است) ثبت می گردد. $Ag_2CO_3$ در حین گرم شدن گاز $CO_2$ آزاد می کند و کاهش وزن می یابد و از این رو به راحتی می توان درصد کربنات نقره در محصول اصلی را پیدا کرد. آنالیز حرارتی گزارش شده در مرجع [۱۵] نشان می دهد که پودر سیاه سنتز شده حاوی کربنات نقره به میزان ۶/۲۱ ٪ درصد مولی است.




**شکل ۵- طیف UV-Vis از پودر به دست آمده در چیدمان DRS.**

به منظور مشخصه یابی اپتیکی، از میکروپودر سنتز شده طیف جذبی UV-Vis با روش پودری DRS[1] در بازه nm ۸۹۰-۱۹۰ (که شامل ناحیه مرئی و قسمتی از حوزه فرابنفش و فروسرخ نزدیک است) گرفته شد (شکل ۵).

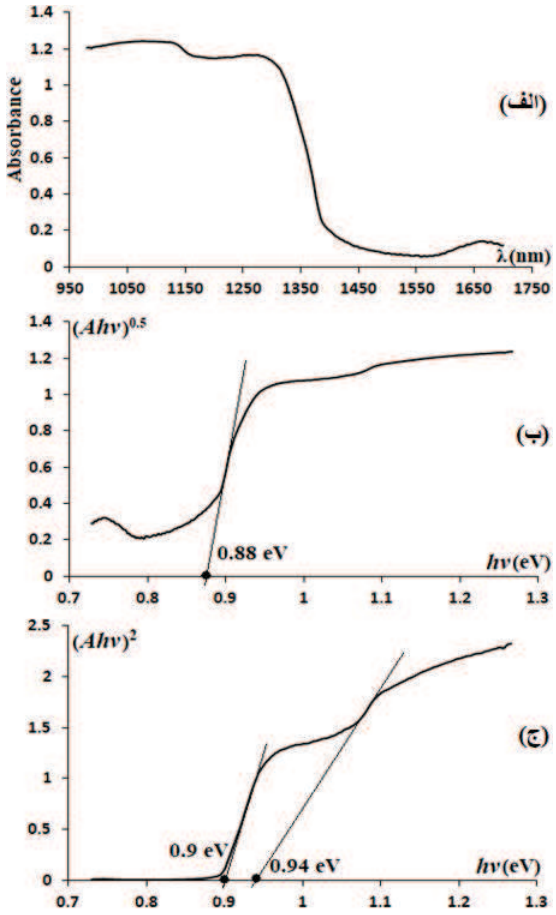
[1] Dispersive Reflection Spectroscopy



[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-09 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.6.3 ]

واضح است که ماده سنتز شده مشخصه جذبی خاصی در این بازه طیفی ندارد. برای کسب اطلاعات بیشتر، طیف جذبی فروسرخ نزدیک (NIR) این ماده در بازه طول موجی ۹۵۰–۱۷۰۰ nm نیز گرفته شد. بدین منظور میکروپودر $Ag_2O_2$ در آب پخش گردید و به هم زده شد و طیف آن قبل از اینکه ته نشین شود به دست آمد. در شکل ۶–الف این طیف نشان داده شده است.




**شکل ۶– (الف) طیف‌جذبی NIR از $Ag_2O_2$ سنتز شده؛ (ب) نمودار ASF برای محاسبه گاف انرژی با فرض گذار غیر مستقیم و (ج) با فرض گذار مستقیم.**

از این طیف کاملاً مشخص است که ماده سنتز شده دارای جذب پله‌ای تیز برای طول‌موج‌های کوتاه‌تر از ۱۳۵۰nm~ است ولی در طول‌موج‌های بلندتر شفاف می‌باشد. این نوع جذب مختص مواد نیمه هادی است. اکسید نقره $Ag_2O_2$ یک نیمه هادی نوع n بوده و طبق گزارش‌های تجربی عنوان شده در مراجع، لایه‌های نازک میکرومتری از آن (تهیه شده به روش الکترورسوب و یا رسوب لیزری) دارای گاف انرژی ۱٫۱–۰٫۹۳ eV می‌باشند [۱۶و۱۷]. شبیه‌سازی‌ها نیز مقدار گاف ۱٫۶ eV – ۱٫۲ را برای این ماده پیش‌بینی می‌کنند [۱۸و۱۹]. مقالات تجربی دیگری (بر اساس فرآیندهای شیمیایی) هم در مراجع به چشم می خورد که مقادیر متفاوتی (مثلاً ۲٫۸۵ eV) را برای گاف انرژی $Ag_2O_2$ گزارش کرده اند [۲۰]. در مورد مستقیم و یا غیر مستقیم بودن گاف انرژی $Ag_2O_2$ نیز نتیجه مطمئنی در مراجع ارائه نشده است. برای مثال در مرجع [۱۶] گفته شده است که این ماده دارای گاف انرژی مستقیم با اندازه ۱٫۱ eV است، در حالی که شبیه سازی ارائه شده در مرجع [۱۸] این مقدار از گاف را (البته با مقدار ۱٫۲ eV) به گذار غیر مستقیم $Ag_2O_2$ نسبت داده است. برای اینکه بتوان از طیف جذبی شکل ۶–الف گاف انرژی را به دست آورد و نوع صحیح گذار را هم مشخص کرد باید از فرمول "تاک" استفاده شود [۲۱]. طبق این فرمول، ضریب جذب نوری یک نیمه هادی برای فوتون هایی با انرژی بیشتر از گاف به صورت زیر فرمول‌بندی می‌شود:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m \qquad (۱$$

که در آن α ضریب جذب، h ثابت پلانک، ν فرکانس نور فرودی، $E_g$ گاف انرژی و B نیز یک ثابت عددی است. m هم ضریب گذار است و برای گاف مستقیم و غیر مستقیم مجاز به ترتیب مقادیر ۰/۵ و ۲ را به خود می گیرد. با



[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-09 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.6.3 ]

به کارگیری روش "برازش طیف جذبی" (با نماد اختصاری ASF[1]) می توان به جای ضریب جذب α در رابطه (۱) مستقیماً از طیف جذبی[2] استفاده کرد و گاف انرژی و نوع گذار را تعیین نمود [۲۲]. بدین منظور، رابطه تاک بر حسب طیف جذبی به شکل زیر در می‌آید:

$$(Ah\nu)^{\frac{1}{m}} = C(h\nu - E_g) \qquad (۲$$

که در آن C یک ثابت عددی است. حال اگر طیف جذبی در این رابطه قرار داده شود و بر حسب انرژی فوتون فرودی، hν، رسم شود با ترسیم یک خط راست مماسی در صاف ترین قسمت نمودار و تقاطع آن با محور انرژی می توان گاف اپتیکی را به دست آورد. نمودار $(Ahν)^{1/m}$ بر حسب انرژی فوتون برای گذار غیر مستقیم (با m=۲) و گذار مستقیم (با m=۰/۵) و نیز ترسیم خط مماس بر آنها، به ترتیب، در شکل های ۶-ب و ۶-ج انجام شده است. از مقایسه دو نمودار ۶-ب و ۶-ج به وضوح مشخص است که فرض مستقیم بودن گاف (یعنی m=۰/۵) نمودار خطی بسیار بهتر و کامل تری نسبت به فرض غیر مسقیم بودن آن (یعنی m=۲) دارد. این نمودار دارای دو ناحیه کاملاً خطی است که ترسیم مماس در آنها گاف انرژی ۰/۹۴ eV – ۰/۹ را به دست خواهد داد. فرض غیر مستقیم بودن گذار مقداری برابر با ۰/۸۸ eV برای گاف انرژی پیشنهاد می کند که همخوانی خوبی با مقادیر تجربی گزارش شده در مراجع ندارد و از این رو با اطمینان خوبی می توان ادعا کرد که فرض غیر مستقیم بودن گاف انرژی $Ag_2O_2$ منتفی است. با این تفاسیر باید گفت که میکروپودر $Ag_2O_2$ تولید شده با الکترولیز پلاسمای مقاله حاضر دارای گاف مستقیم با انرژی ۰/۹۴ eV – ۰/۹ است. البته این گاف اندکی از مقادیر تجربی به دست آمده در مراجع (یعنی ۱/۱ eV – ۰/۹۳) کمتر است [۱۶و۱۷]. شاید بتوان علت آن را به میکروپودری بودن محصول در برابر نانومتری بودن دانه های گزارش شده در مراجع نسبت داد. به عبارت دیگر، آنچه که درباره گاف انرژی $Ag_2O_2$ در مراجع گزارش شده است برای شکل نانوذره ای آنهاست و چون در مقیاس نانو اثرات حبس کوانتومی بروز پیدا می کند انتظار می رود که این مقادیر از گاف انرژی حالت کپه ای بیشتر باشد. از طرف دیگر، $Ag_2O_2$ سنتز شده در مقاله حاضر یک میکروپودر بوده و عاری از اثرات نانوفیزیک است. پس این نتیجه منطقی است که گاف آن همان مقدار حالت کپه ای را داشته باشد و از مقادیر گزارش شده در مراجع کمتر باشد. البته این امکان هم وجود دارد که وجود ناخالصی $Ag_2CO_3$ و ایجاد ترازهای ناخالصی در داخل گاف انرژی $Ag_2O_2$ باعث باریک شدن گاف آن شده باشد.

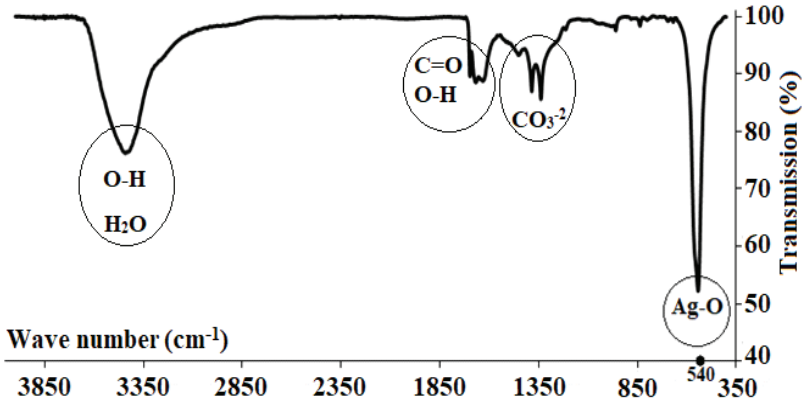
طیف سنجی فروسرخ $Ag_2O_2$ سنتز شده در شکل ۷ آمده است. از آنجا که این محصول به شکل پودری است پس بهتر است که طیف FTIR آن با استفاده از تکنیک قرص KBr به دست آید. نمک KBr در ناحیه فروسرخ کاملاً شفاف است. در مواردی که نمونه مورد نظر پودری باشد (مثل $Ag_2O_2$ سنتز شده در این مقاله) بهتر است که مقداری از آن با مقادیر زیادی از برمید پتانسیم مخلوط شده و قرص نازکی از آنها تهیه شود و سپس اقدام به طیف سنجی FTIR گردد.

[1] Absorption Spectrum Fitting
[2] Absorbance



[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-09 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.6.3 ]




**شکل ۷- طیف عبوری FTIR از میکروپودر $Ag_2O_2$.**

جذب قوی در $cm^{-1}$ ۵۴۰ مربوط به ارتعاش Ag-O بوده و تایید دیگری بر این واقعیت است که ماده سنتز شده $Ag_2O_2$ می‌باشد. جذب در ناحیه $cm^{-1}$ ۱۳۵۰-۱۴۵۰ نیز به ارتعاشات یون کربنات $CO_3^{-2}$ مربوط است و از وجود ناخالصی $Ag_2CO_3$ در نمونه خبر می‌دهد. جذب‌های پهن در $cm^{-1}$ ۳۵۰۰ و $cm^{-1}$ ۱۷۰۰ هم از پیوندهای O-H نشأت می‌گیرند که حاکی از وجود قدری رطوبت در پودر می‌باشند. قله باریک و تیزی هم در $cm^{-1}$ ۱۷۰۰ دیده می‌شود که از پیوند دوگانه C=O نشأت می‌گیرد و دلیل دیگری بر وجود کربنات نقره در محصول می‌باشد [۱۵و۲۰].

حال که محصول آزمایش به درستی شناسایی شد به تشخیص واکنش‌های پلاسما-الکتروشیمیایی رخداده در الکترولیز پرداخته می‌شود. همانطور که در مراجع [۹و۱۲] ذکر شده است استفاده از چیدمان مشابه با شکل ۱ ولی در گازهای بی اثری مانند آرگون و هلیوم، محصول آزمایش Ag خالص خواهد بود و نه $Ag_2O_2$. در این گزارش‌ها ادعا شده است که الکترون‌های وارد شده به محلول از کانال پلاسما از طریق واکنش احیای زیر باعث آزاد سازی نقره می‌شوند:

$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag \qquad (۳$$

ولی به نظر می‌آید وقتی که یک گاز واکنش دهنده (مانند اکسیژن و یا هوا) در کانال پلاسما حضور داشته باشد این واکنش ساده احیاء انجام نمی‌شود و واکنش در مسیری پیش می‌رود که منجر به تولید $Ag_2O_2$ گردد. از آنجا که در تخلیه الکتریکی هوا رادیکال‌های زیادی مانند $O_3$، $H_2O_2$ و ... تولید می‌شود انتظار می‌رود که مسیری غیر از واکنش (۳) در این الکترولیز غالب باشد. برای مثال همانطور که در مرجع [۲۳] نیز اشاره شده است نقره در حضور $O_3$ طبق واکنش زیر به $Ag_2O_2$ تبدیل می‌شود:

$$2Ag + 2O_3 \rightarrow Ag_2O_2 + O_2 \qquad (۴$$

البته تحقیق صحت این واکنش و واکنش های مشابه نیاز به مطالعات بیشتری دارد و در جای دیگری بررسی خواهد شد.

## ۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله از یک دستگاه الکترولیز پلاسمای ساده با چیدمان پین-به-الکترولیت کاتدی در هوای معمولی و



[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-09 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.6.3 ]

محلول آبی نیترات نقره استفاده شد. مشاهده شد که به محض شروع الکترولیز، پودر سیاه رنگی در محل برهمکنش پلاسما با محلول تولید می‌شود. آنالیزهای XRD، FESEM، EDS، UV-Vis-NIR و FTIR نشان داد که این ماده $Ag_2O_2$ می‌باشد. طیف‌سنجی مرئی-فروسرخ نزدیک میکروپودر $Ag_2O_2$ نشان داد که یک نیمه هادی با گاف انرژی مستقیم به مقدار ۰٫۹-۰٫۹۴ eV است. این گاف در مقایسه با مقادیر گزارش شده در مراجع برای لایه‌های نازک $Ag_2O_2$ (با مقدار ۰٫۹۳-۱٫۱ eV) اندکی کمتر است. شاید بتوان اندازه نانومتری دانه‌های این لایه‌های نازک و بروز اثرات کوانتومی را دلیل بیشتر بودن گاف انرژی در آنها و یا وجود ناخالصی $Ag_2CO_3$ را دلیل باریک تر بودن گاف $Ag_2O_2$ به دست آمده در این مقاله دانست. از آنجا که گاف $Ag_2O_2$ کوچک است (در مقایسه با گاف انرژی سیلیکون به مقدار ۱٫۱۱ eV) پس جزء نیمه هادی های گاف-باریک قلمداد می شود و می تواند نامزد خوبی برای آشکارسازهای فروسرخ و حوزه ترموالکتریک باشد.

## مراجع


[1] G. Saito, T. Akiyam, "Nanomaterial synthesis using plasma generation in liquid", Journal of Nanomaterials, Vol. 2015, pp. 1-21, 2015.

[2] P. Bruggeman, C. Leys, "Non-thermal plasmas in and in contact with liquids", Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 42, pp. 1-28, 2009.

[3] P. Rumbach, M. Witzke, R. M. Sankaran, D. B. Go, "Decoupling interfacial reactions between plasmas and liquids: Charge transfer vs plasma neutral reactions", Journal of the American Chemical Society, Vol. 135, pp. 6264−16267, 2013.

[4] P. Rumbach, D. M. Bartels, R. M. Sankaran, D. B. Go, "The solvation of electrons by an atmospheric-pressure plasma", Nature Communication, Vol. 6, pp. 1−6, 2015.

[5] P. J. Bruggeman, M. J. Kushner, B. R. Locke, J. G. E. Gardeniers, W. G. Graham, D. B. Graves and et al, "Plasma–liquid interactions: a review and roadmap", Plasma Sources Science and Technology, Vol. 25, pp. 1-59, 2016.

[6] C. Richmonds, R. M. Sankaran, "Plasma-liquid electrochemistry: Rapid synthesis of colloidal metal nanoparticles by microplasma reduction of aqueous cations", Applied Physics Letters, Vol. 93, pp. 1-3, 2008.

[7] Fang-Chia Chang, C. Richmonds, R. M. Sankaran, "Microplasma-assisted growth of colloidal Ag nanoparticles for point-of-use surface-enhanced Raman scattering application", Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum Surfaces and Films , Vol. 28, pp. 5-8, 2010.

[8] C. Ming Du, M. Dan Xiao, "$Cu_2O$ nanoparticles synthesis by microplasma", Scientific Reports, Vol. 4, pp. 1-5, 2014.

[9] R. Wang, S. Zuo, W. Zhu, S. Wu, W. Nian, J. Zhang, J. Fang, "Microplasma-assisted growth of colloidal silver nanoparticles for enhanced antibacterial activity", Plasma Processes and Polymers, Vol. 11, pp. 44–51, 2014.

[10] R. Wang, S. Zuo, D. Wu, J. Zhang, W. Zhu, K. H. Becker, J. Fang, "Microplasma-assisted synthesis of colloidal gold nanoparticles and their use in the detection of cardiac troponin I (cTn-I)", Plasma Processes and Polymers, Vol. 12, pp. 380–391, 2015.

[11] R. Wang, S. Zuo, W. Zhu, J. Zhang, J. Fang, "Rapid synthesis of aqueous-phase magnetite nanoparticles by atmospheric pressure non-thermal microplasma and their application in magnetic resonance imaging", Plasma Processes and Polymers, Vol. 11, pp. 448–454, 2014.




[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-09 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.6.3 ]

[12] N. Shirai, S. Uchida, F. Tochikubo, “Synthesis of metal nanoparticles by dual plasma electrolysis using atmospheric dc glow discharge in contact with liquid”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 53, pp. 1-5, 2014.

[13] N. Shirai, T. Yoshida, S. Uchida, F. Tochikubo, "Synthesis of magnetic nanoparticles by atmospheric-pressure glow discharge plasma-assisted electrolysis", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 56, pp. 1-7, 2017.

[14] Z. Dehghani Mahmoudabadi, E. Eslami, "Synthesis of $TiO_2$ nanotubes by atmospheric microplasma electrochemistry: Fabrication, characterization and $TiO_2$ oxide film properties", Electrochimica Acta, Vol. 245, pp. 715–723, 2017.

[15] M. Rezvani Jalal, H. Hojjati, J. Rezvani Jalal, S. Ebrahimi, "Synthesis of $Ag_2O_2$ microparticles combined with $Ag_2CO_3$ nanoparticles by a pin-to-solution electrical discharge in atmospheric air", Materials Letters, Vol. 251, pp. 218–221, 2019.

[16] B. E. Breyfogle, C. Jen Hung, M. G. Shumsky, J. A. Switzer, "Electrodeposition of Silver (II) Oxide Films", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 143, pp. 2741–2746, 1996.

[17] N. Ravi Chandra Raju, K. Jagadeesh Kumar, A. Subrahmanyam, "Physical properties of silver oxide thin films by pulsed laser deposition: Effect of oxygen pressure during growth", Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 42, pp. 1-6, 2009.

[18] J. P. Allen, D. O. Scanlon, G. W. Watson, "Electronic structure of mixed-valence silver oxide AgO from hybrid density-functional theory", Physical Review B, Vol. 81, pp. 1-4, 2010.

[19] J. P. Allen, D. O. Scanlon, G. W. Watson, "Electronic structures of silver oxides", Physical Review B, Vol. 84, pp. 1-14, 2011.

[20] A. Sobhani-Nasab, M. Behpour, "Synthesis and characterization of AgO nanostructures by precipitation method and its photocatalyst application", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol. 27, pp. 1191-1196, 2016.

[21] J. Tauc, A. Menth, “States in the gap”, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 569, pp. 8–10, 1972.

[22] N. Ghobadi, “Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure”, International Nano Letters, Vol. 3, pp. 1-4, 2013.

[23] F. Cataldo, O. Ursini, G. Angelini, “A green synthesis of colloidal silver nanoparticles and their reaction with ozone”, European Chemical Bulletin, Vol. 2, pp. 700-705, 2013.

[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-09 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.6.3 ]