

سنتز میکروپودر نیمه هادی Ag_2O_2 به روش الکترولیز پلاسمای 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

* rezvanjalal@malayeru.ac.ir

چکیده:

الکترولیز پلاسمای از روش‌های نوین سنتز و فرآوری مواد است که در آن از برهه‌مکش پلاسمای محلول استفاده می‌گردد. در این مقاله، از یک چیدمان ساده تخلیه الکتریکی پین-بے-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 بین فلزی و سطح محلول، ماده سیاه رنگی در محل تماس پلاسمای- محلول شروع به تشکیل می‌کند و به تدریج سراسر الکترولیت را فراگرفته و در نهایت در کف ظرف تنهشین 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 ۷/۹۰-۹۴۵۷ است.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۴ شهریور ۱۳۹۸

پذیرش: ۲۳ آذر ۱۳۹۸

کلید واژه:

الکترولیز پلاسمای، گاف انرژی،

 Ag_2O_2

نیترات نقره،

الکتروشیمیایی را آغاز کند از طریق کanal پلاسمای محلول هدایت می‌گردد. البته الکتروپلاسمای فقط کار رسانش الکتریکی را انجام نمی‌دهد بلکه به واسطه الکترون‌ها، یون‌ها، ذرات خنثی و رادیکال‌های آزادی که دارد قادر به انجام واکنش‌های پلاسمای-الکتروشیمی در سطح مشترک پلاسمای- محلول نیز می‌باشد [۳ و ۴]. الکترولیز پلاسمای دارای چندین مزیت نسبت به الکترولیز معمولی است [۵]:
 ۱) نیازی به الکترودهای گران قیمت فلزی همچون پلاتین و

آخرًا روش‌هایی موسوم به الکترولیز پلاسمای و استفاده از آن در سنتز و فرآوری مواد و نانومواد در گزارش‌های 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 [۶ و ۷]. جریان الکتریکی در این نوع الکترولیز به جای اینکه از الکترودهای جامد (و معمولاً فلزی) وارد محلول الکترولیتی شود و واکنش‌های

۱- مقدمه



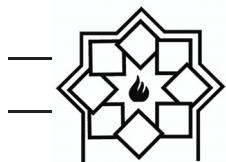
توسط گروه مینگدو [۸] با موفقیت انجام گردید. با استفاده از محلول آبی AgNO_3 و HAuCl_4 در الکترولیز پلاسمای کاتدی آرگون، نانوذرات نقره و طلا توسط ونگ و همکارانش [۱۰و۹] سنتز شد و از آنها در کاربردهای ضدباکتری و نیز آشکارسازی پروتئین تروپونین قلب استفاده گردید. با به کارگیری محلول آبی کلرید آهن توسط همین 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 پلاسمای سنتز مواد از جذابیت ویژه‌ای از سوی پژوهش‌های زیادی در این حوزه وجود دارد.

سوال‌ها و پژوهش‌های زیادی در این حوزه وجود دارد. همانطور که اشاره شد در اکثر الکترولیزهای پلاسمای گازهای بی اثری همچون آرگون و هلیوم برای سنتز استفاده شده است. به تازگی، با استفاده از یک چیدمان ساده الکترولیز پلاسمای در هوای معمولی و محلول آبی نیترات نقره، میکروپودرات بلوری Ag_2O_2 توسط نویسنده‌گان مقاله حاضر تهیه شد و درصد ناخالصی موجود در آن به دست آمد

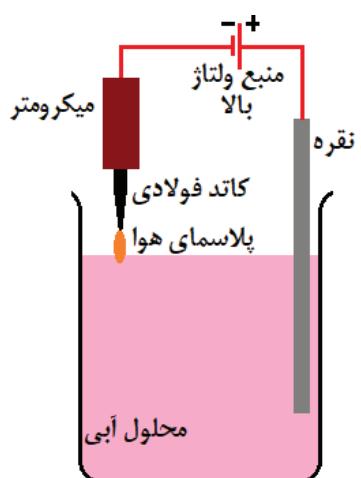
... ندارد و به سادگی با استفاده از هر گاز دلخواهی و صرفاً با ایجاد تخلیه الکتریکی در آن می‌توان یک مسیر رسانا در نقش الکترود (کاتد یا آند) ایجاد کرده و فرآیند الکترولیز را کلید زد،^۲ با تغییر نوع، درصد و فشار گازهای بالای محلول به راحتی می‌توان الکترودهای متنوع پلاسمایی ایجاد کرد،^۳ با کم و زیاد کردن ولتاژ تخلیه الکتریکی و شکل موج و فرکانس آن به آسانی می‌توان اشکال مختلفی از پلاسمای مانند تخلیه الکتریکی تابان، کرون، قوس الکتریکی، سد دی الکتریکی^۱، 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 پلاسمای می‌توان الکترولیز پلاسمایی 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 پلاسمای 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 پراکنده‌گی رامان از سوی آنها گزارش شد [۷]. سنتز نانوذرات اکسید مس (Cu_2O) از طریق الکترولیز پلاسمای آرگون و محلول آبی NaCl-NaOH-NaNO_3 و آند مسی

¹ Dielectric Barrier Discharge (DBD)



محلول (در فاصله کمتر از ۱ mm و ولتاژ $\sim 1.5 \text{ kV}$) پودر سیاه رنگی در نقطه تماس پلاسمای محلول شکل گرفت و به مرور در کل ظرف پخش و در کف آن تنهشین 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- طرح واره 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.

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

۲- چیدمان آزمایشگاهی الکترولیز پلاسمای

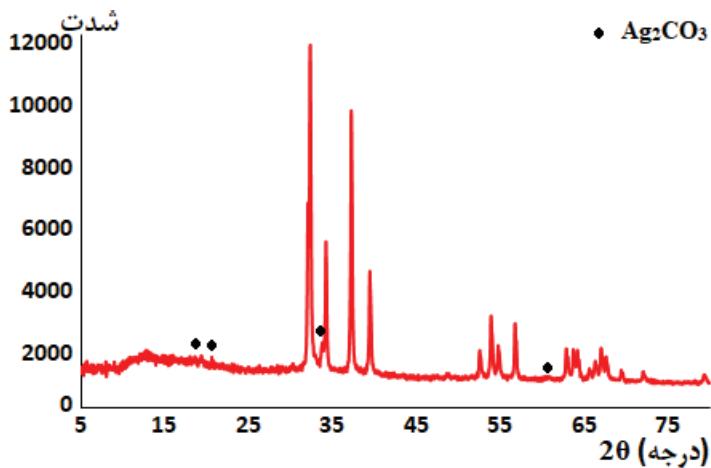
برای انجام آزمایش از یک چیدمان الکترولیز پلاسمای ساده استفاده می‌شود [۱۵]. محلول مورد نظر در داخل یک بشر ریخته شده و یک ورقه نازک نقره به پهنای 0.5 cm و یک میخ فولادی به قطر 2 mm ، به ترتیب، به عنوان آند و کاتد انتخاب می‌گردد. قسمتی از آند در داخل محلول فرو برده می‌شود ولی کاتد خارج از محلول و در فاصله کمتر از 1 mm 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 می‌شود. به محض تشکیل پلاسمما، ماده‌ای (که جنس آن به محلول استفاده شده بستگی دارد) در محل تمساص پلاسمای محلول تشکیل می‌شود. در شکل ۱ طرح واره‌ای از این آزمایش نشان داده شده است.

برای انجام آزمایش الکترولیز پلاسمای از محلول آبی AgNO_3 استفاده شد. بدین منظور غلظت دلخواهی (در اینجا 0.3 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



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.

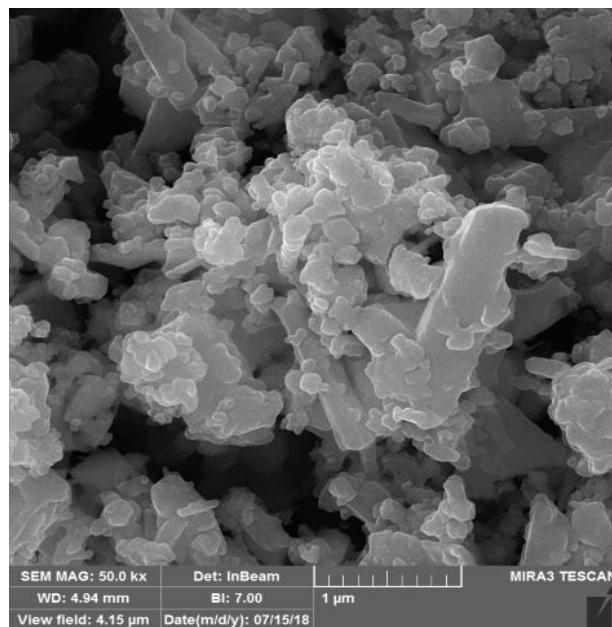
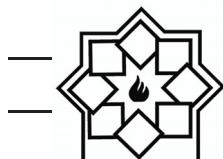
شده است.

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 کلخه‌های ریز و درشت میکرومتری و زیر FESEM تصویر Ag_2O_2 است. تصویر میکرومتری از بلورهای Ag_2O_2 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، نقطه ذوب و ...) که مختص نانوپودر تک‌بخش^۳ است) را داشت. با این اوصاف معلوم می‌شود که خواص میکروپودر Ag_2O_2 سنتز شده باید همان خواص کپهای^۴ آن باشد.

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 ۵۱-۰۹۴۵ مربوط هستند. این بلور دارای فاز تک میل ساده با ثوابت شبکه‌ای $a=5.85 \text{ \AA}$ و $b=3.48 \text{ \AA}$ و $c=5.50 \text{ \AA}$ و زوایای یاخته بسیط^۲ $\alpha=90^\circ$ ، $\beta=107.51^\circ$ و $\gamma=90^\circ$ 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 پلاسمای تولید

³ Monodisperse
⁴ Bulk

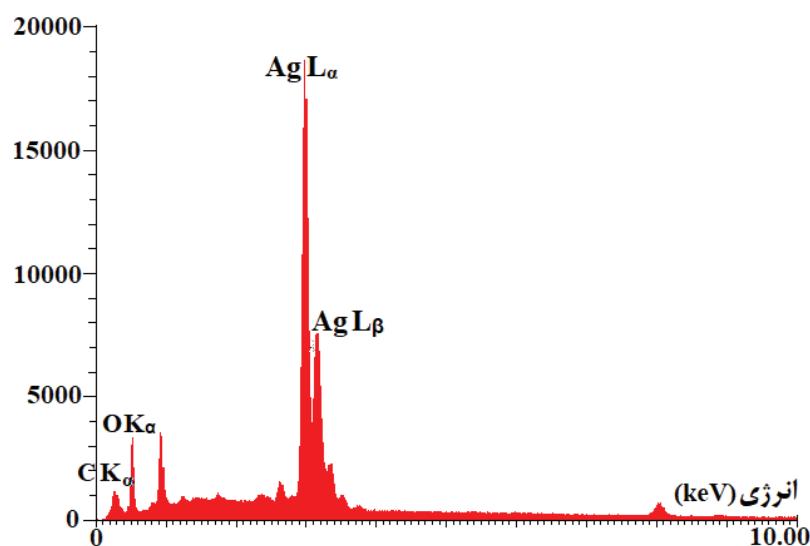
² Primitive unit cell



شکل ۳- تصویر FESEM از پودر Ag_2O_2 به دست آمده از الکترولیز پلاسمای.

که نمودار آن در شکل ۴ و داده های آن در جدول ۱ آورده شده است.

برای اطمینان بیشتر از فرمول شیمیایی محصول به دست آمده، توزیع عنصری پودر سیاه با آنالیز EDS به دست آمد



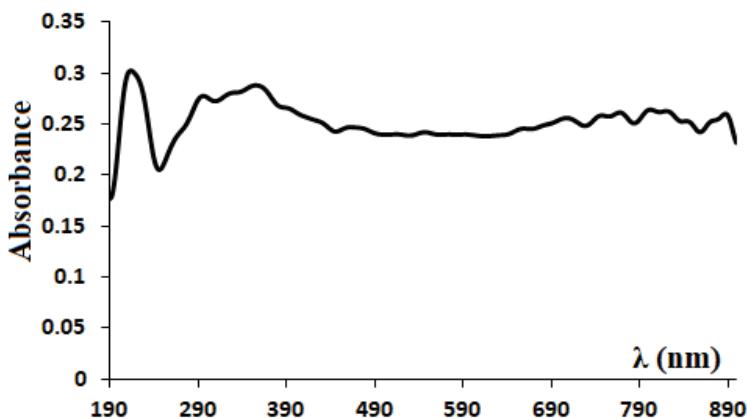
جدول ۱- نتایج آنالیز EDS.

عنصر	Ag	O	C
درصد اتمی	۲۸,۳۸	۵۹,۸۱	۱۱,۸۱



استفاده می‌شود. این بدان معناست که آنالیز عنصری انجام شده فقط تایید می‌کند که نمونه مورد نظر دارای نقره، اکسیژن و کربن است. این نتیجه با آنالیز XRD که پیش‌بینی می‌کند ماده به دست آمده Ag_2O_2 است و درصد کمی از CO_3 در آن وجود دارد کاملاً همخوانی دارد. برای تخمین میزان ناخالصی Ag_2CO_3 در محصول اصلی می‌توان از آنالیز حرارتی استفاده کرد. در آنالیز حرارتی، نمونه مورد نظر به آرامی از یک دما تا دمای مطلوب گرم می‌شود و تعییر جرم ایجاد شده در آن (که ناشی از تجزیه شیمیایی و فرار گازهای آزاده شده است) ثبت می‌گردد. در Ag_2CO_3 حین گرم شدن گاز CO_2 آزاد می‌کند و کاهش وزن می‌یابد و از این رو به راحتی می‌توان درصد کربنات نقره در محصول اصلی را پیدا کرد. آنالیز حرارتی گزارش شده در مرجع [۱۵] نشان می‌دهد که پودر سیاه سنتز شده حاوی کربنات نقره به میزان ۶/۲۱٪ درصد مولی است.

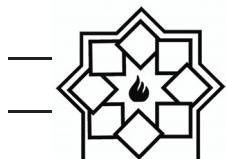
از داده‌های EDS به خوبی مشهود است که پودر سنتز شده حاوی نقره و اکسیژن بوده و مقدار کمی نیز کربن دارد. البته به ظاهر درصد اتمی اکسیژن (~۶۰٪) حدود دو برابر بیشتر از درصد اتمی نقره (~۲۸٪) است و ممکن این شبه ایجاد شود که پودر به دست آمده Ag_2O_2 نباشد. بیشتر بودن درصد اکسیژن به نقره را می‌توان به حضور ناخالصی 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 دقیق‌تری دارد و عموماً داده‌های آن به صورت کیفی



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

به منظور مشخصه‌یابی اپتیکی، از میکروپودر سنتز شده طیف جذبی UV-Vis با روش پودری^۱ در بازه

¹ Dispersive Reflection Spectroscopy

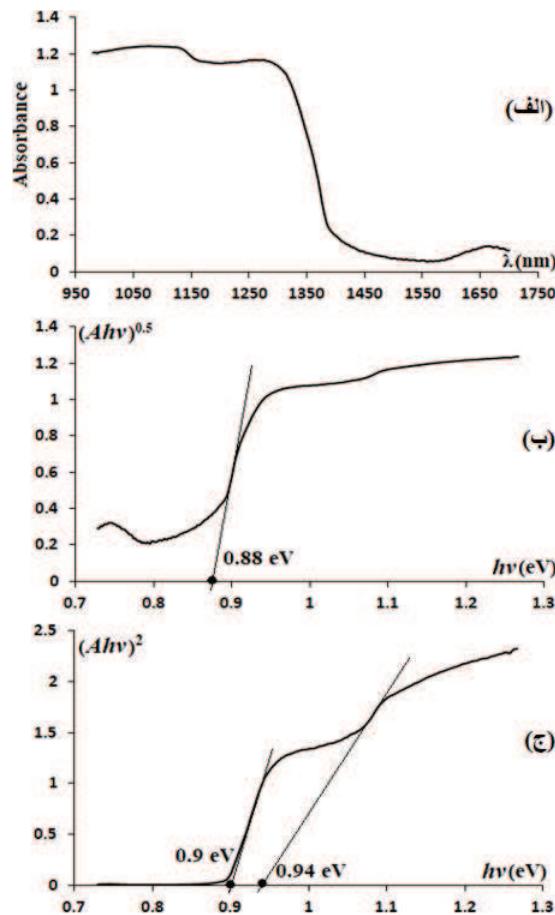


است ولی در طول موج‌های بلندر شفاف می‌باشد. این نوع جذب مختص مواد نیمه هادی است. اکسید نقره Ag_2O_2 یک نیمه هادی نوع n بوده و طبق گزارش‌های تجربی عنوان شده در مراجع، لایه‌های نازک میکرومتری از آن (تهیه شده به روش الکترورسوب و یا رسوب لیزری) دارای گاف انرژی $eV = 1.1 - 1.6$ می‌باشند [۱۶-۲۰]. شبیه‌سازی‌ها نیز مقدار گاف 1.6 eV - 1.2 را برای این ماده پیش‌بینی می‌کنند [۱۸-۱۹]. مقالات تجربی دیگری (بر اساس فرآیندهای شیمیایی) هم در مراجع به چشم می‌خورد که مقادیر متفاوتی (مثلًا 2.85 eV) را برای گاف انرژی Ag_2O_2 گزارش کرده‌اند [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 1.1 eV است، در حالی که شبیه‌سازی ارائه شده در مرجع [۱۸] این مقدار از گاف را (البته با مقدار 1.2 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 "تاك" استفاده شود [۲۱]. طبق این فرمول، ضریب جذب نوری یک نیمه هادی برای فوتون‌هایی با انرژی بیشتر از گاف به صورت زیر فرمول‌بندی می‌شود:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m \quad (1)$$

که در آن α ضریب جذب، h ثابت پلانک، ν فرکانس نور فروودی، 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 $1/5$ و 2 را به خود می‌گیرد. با

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 $1700 - 950 \text{ nm}$ 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) طیف جذبی 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 طول موج‌های کوتاه‌تر از $\sim 1350 \text{ nm}$



الکترولیز پلاسمایی مقاومه حاضر دارای گاف مستقیم با انرژی 0.94 eV است. البته این گاف اندکی از مقادیر تجربی به دست آمده در مراجع (یعنی $0.93 - 1.1 \text{ eV}$) کمتر است [۱۶ و ۱۷]. 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 جبس کوانتومی بروز پیدا می کند انتظار می رود که این مقادیر از گاف انرژی حالت کپه ای بیشتر باشد. از طرف دیگر، 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.

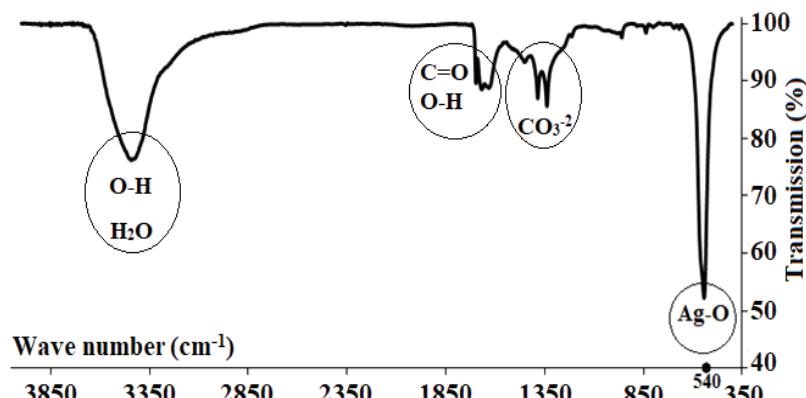
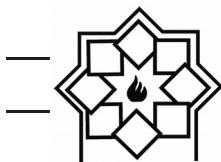
طیف سنجی فروسخ Ag_2O_2 سنتز شده در شکل ۷ آمده است. از آنجا که این محصول به شکل پودری است پس بهتر است که طیف FTIR آن با استفاده از تکنیک قرص KBr به دست آید. نمک KBr در ناحیه فروسخ کاملاً شفاف است. در مواردی که نمونه مورد نظر پودری باشد (مثل Ag_2O_2 سنتز شده در این مقاله) بهتر است که مقداری از آن با مقادیر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

به کارگیری روش "برازش طیف جذبی" (با نماد اختصاری ASF^۱) می توان به جای ضریب جذب α در رابطه (۱) مستقیماً از طیف جذبی^۲ استفاده کرد و گاف انرژی و نوع گذار را تعیین نمود [۲۲]. بدین منظور، رابطه تاک بر حسب طیف جذبی به شکل زیر در می آید:

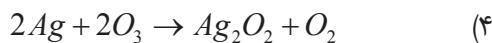
$$(Ahv)^{\frac{1}{m}} = C(hv - E_g) \quad (2)$$

که در آن C یک ثابت عددی است. حال اگر طیف جذبی در این رابطه قرار داده شود و بر حسب انرژی فوتون فرودی، $h\nu$ ، 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 $(Ahv)^{1/m}$ (بر حسب انرژی فوتون برای گذار غیر مستقیم (با $m=2$) و گذار مستقیم (با $m=0.5$) و نیز ترسیم خط مماس بر آنها، به ترتیب، در شکل های ۶-ب و ۶-ج به وضوح مشخص است که فرض مستقیم بودن گاف (یعنی $m=0.5$) نمودار خطی بسیار بهتر و کامل تری نسبت به فرض غیر مستقیم بودن آن (یعنی $m=2$) دارد. این نمودار دارای دو ناحیه کاملاً خطی است که ترسیم مماس در آنها گاف انرژی $0.94 \text{ eV} - 0.98 \text{ eV}$ را به دست خواهد داد. فرض غیر مستقیم بودن گذار مقداری برابر با 0.88 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

¹ Absorption Spectrum Fitting
² Absorbance

شکل ۷- طیف عبوری FTIR از میکروپودر Ag_2O_2 .

ولی به نظر می‌آید وقتی که یک گاز واکنش دهنده (مانند اکسیژن و یا هوا) در کانال پلاسمای 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 الکتروولیز 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:



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

۴- نتیجه‌گیری

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

جذب قوی در 540 cm^{-1} مربوط به ارتعاش $\text{Ag}-\text{O}$ بوده و تایید دیگری بر این واقعیت است که ماده سنتز شده Ag_2O_2 می‌باشد. جذب در ناحیه $1450-1350 \text{ cm}^{-1}$ نیز به ارتعاشات یون کربنات CO_3^{2-} مربوط است و از وجود ناخالصی Ag_2CO_3 در نمونه خبر می‌دهد. جذب‌های پهن در 3500 cm^{-1} و 1700 cm^{-1} هم از پیوندهای $\text{O}-\text{H}$ نشأت می‌گیرند که حاکی از وجود قدری رطوبت در پودر می‌باشد. قله باریک و تیزی هم در 1700 cm^{-1} دیده می‌شود که از پیوندهای دوگانه $\text{C}=\text{O}$ نشأت می‌گیرد و دلیل دیگری بر وجود کربنات نقره در محصول می‌باشد [۲۰-۲۱].

حال که محصول آزمایش به درستی شناسایی شد به تشخیص واکنش‌های پلاسمما-الکتروشیمیایی رخداده در الکتروولیز پرداخته می‌شود. همانطور که در مراجع [۱۲-۹] ذکر شده است استفاده از چیدمان مشابه با شکل ۱ ولی در گازهای بی اثری مانند آرگون و هلیوم، محصول آزمایش خالص خواهد بود و نه Ag_2O_2 . در این گزارش‌ها ادعا شده است که الکترون‌های وارد شده به محلول از کانال پلاسمای از طریق واکنش احیای زیر باعث آزاد سازی نقره می‌شوند:



- [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, "Cu₂O 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.

محلول آبی نیترات نقره استفاده شد. مشاهده شد که به محض شروع الکتروولیز، پودر سیاه رنگی در محل برهمکنش پلاسمای محلول تولید می‌شود. آنالیزهای XRD، FTIR و UV-Vis-NIR، EDS، FESEM 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 ۰.۹۴ 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 کوانتمومی را دلیل بیشتر بودن گاف انرژی در آنها و یا وجود ناخالصی Ag_2CO_3 را دلیل باریک تر بودن گاف 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 می‌شود و می‌تواند نامزد خوبی برای آشکارسازهای فروسرخ و حوزه ترمومالتريک 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.



- [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.
- [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 TiO₂ nanotubes by atmospheric microplasma electrochemistry: Fabrication, characterization and TiO₂ oxide film properties", Electrochimica Acta, Vol. 245, pp. 715-723, 2017.
- [15] M. Rezvani Jalal, H. Hojjati, J. Rezvani Jalal, S. Ebrahimi, "Synthesis of Ag₂O₂ microparticles combined with Ag₂CO₃ 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.