

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

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 بین-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 0.94eV تا 0.9eV است.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۴ شهریور ۱۳۹۸

پذیرش: ۲۳ آذر ۱۳۹۸

کلید واژه:

الکترولیز پلاسما، گاف انرژی، نیترات نقره، Ag_2O_2

۱- مقدمه

اخیراً روش‌هایی موسوم به الکترولیز پلاسما 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 [۲۰]. 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 الکترودهای 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 [۴ و ۳]. الکترولیز پلاسما دارای چندین مزیت نسبت به الکترولیز معمولی است [۵]:
(۱) نیازی به الکترودهای گران‌قیمت فلزی همچون پلاتین و



... ندارد و به سادگی با استفاده از هر گاز دلخواهی و صرفاً با ایجاد تخلیه الکتریکی در آن می‌توان یک مسیر رسانا در نقش الکتروود (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 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 پلاسما، می‌توان الکترولیز پلاسما 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 پلاسما 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 پلاسما آرگون و محلول آبی $NaCl-NaOH-NaNO_3$ و آند مسی

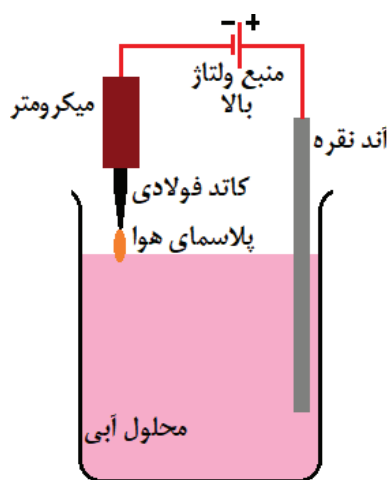
توسط گروه مینگدو [۸] با موفقیت انجام گردید. با استفاده از محلول آبی $AgNO_3$ و $HAuCl_4$ در الکترولیز پلاسما کاتدی آرگون، نانوذرات نقره و طلا توسط ونگ و همکارانش [۹ و ۱۰] سنتز شد و از آنها در کاربردهای ضدباکتری و نیز آشکارسازی پروتئین تروپونین قلب استفاده گردید. با به کارگیری محلول آبی کلرید آهن توسط همین گروه، سنتز نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 نیز عملی شد و در تصویربرداری MRI استفاده گردید [۱۱]. با استفاده از چیدمان الکترولیز پلاسما 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 [۱۲ و ۱۳] گزارش شد. سنتز نانولوله‌های TiO_2 از الکترولیز پلاسما 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 ویژه‌ای از سوی پژوهش‌گران برخوردار است و هنوز هم سوال‌ها و پژوهش‌های 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)



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 ته نشین شد. pH محلول از مقدار ۴ به مقدار ۲ در انتهای آزمایش (که تا ۲ ساعت به طول می انجامد) کاهش یافت. این پودر سیاه رنگ توسط دستگاه سانتیفریوژ جدا و چندین بار با آب دوبار تقطیر شسته شد.



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

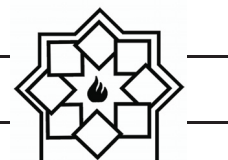
برای شناسایی فاز بلوری پودر سنتز شده و ساختمان بلوری آن از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. به منظور مشاهده جزئیات میکروسکوپی محصول از تصویربرداری SEM استفاده شد. آنالیز اتمی EDS برای تعیین عناصر سازنده پودر به کار گرفته شد. از طیف سنجی جذبی فرابنفش-مرئی-فروسرخ نزدیک (UV-Vis-NIR) برای مشخصه‌یابی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

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

۲- چیدمان آزمایشگاهی الکترولیز پلاسما

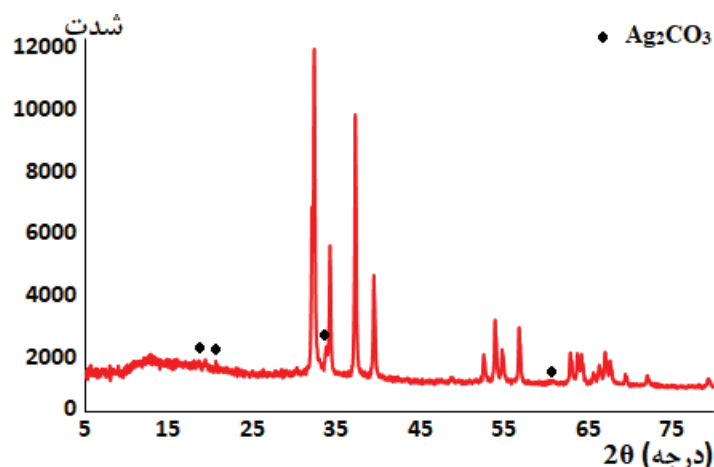
برای انجام آزمایش از یک چیدمان الکترولیز پلاسمای ساده استفاده می شود [۱۵]. محلول مورد نظر در داخل یک بشر ریخته شده و یک ورقه نازک نقره به پهنای ۰/۵ cm و یک میخ فولادی به قطر ۲ mm، به ترتیب، به عنوان آند و کاتد انتخاب می گردد. قسمتی از آند در داخل محلول فرو برده می شود ولی کاتد خارج از محلول و در فاصله کمتر از ۱ mm از سطح آن (که با یک پیچ میکرومتری قابل تنظیم است) قرار می گیرد. انتهای دیگر الکترودها نیز به یک منبع تغذیه ولتاژ بالا متصل می گردد. 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 می شود. 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



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.

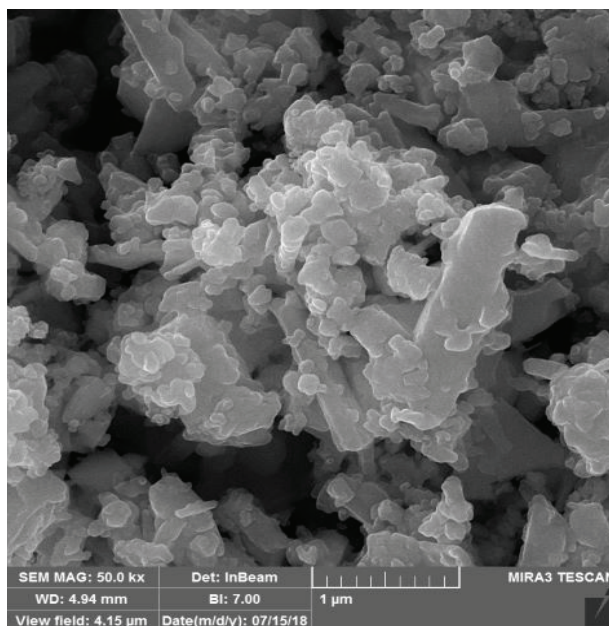
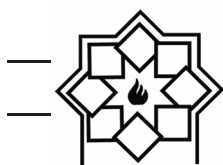
برای مشاهده مورفولوژی پودر سنتز شده از آن تصویر FESEM گرفته شد که در شکل ۳ نشان داده شده است. این تصویر میکروسکوپی به خوبی نشان می دهد که پودر حاصل حاوی کلوخه های ریز و درشت میکرومتری و زیر میکرومتری از بلورهای Ag_2O_2 است. تصویر FESEM این واقعیت را بیان می دارد که محصول آزمایش یک پودر میکرومتری بوده و بنابراین نمی توان از آن انتظار بروز خواص نانومتری (مانند اثرات وابسته به اندازه همچون رنگ، گاف انرژی، نقط ذوب و ... که مختص نانوپودر تک پخش^۳ است) را داشت. با این اوصاف معلوم می شود که خواص میکروپودر Ag_2O_2 سنتز شده باید همان خواص کپه ای^۴ آن باشد.

از نتایج XRD مشخص شد که تمام پیک های پراشی ظاهر شده در شکل ۲ (بجز قله های ریزی که در شکل مشخص شده اند) همگی به سوپر اکسید نقره، Ag_2O_2 ، با شماره کارت ۵۱-۰۹۴۵ مربوط هستند. این بلور دارای فاز تک میل ساده با ثوابت شبکه ای $a=5.85 \text{ \AA}$ ، $b=3.48 \text{ \AA}$ و $c=5.50 \text{ \AA}$ و زوایای یاخته بسیط^۲ $\alpha=90^\circ$ ، $\beta=107.51^\circ$ و $\gamma=90^\circ$ می باشد. پیک های پراشی ریز دیگری هم در XRD دیده می شوند (مشخص شده با علامت "♦") که متعلق به Ag_2O_2 نیستند. مقایسه آنها با الگوهای استاندارد XRD نشان می دهد 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

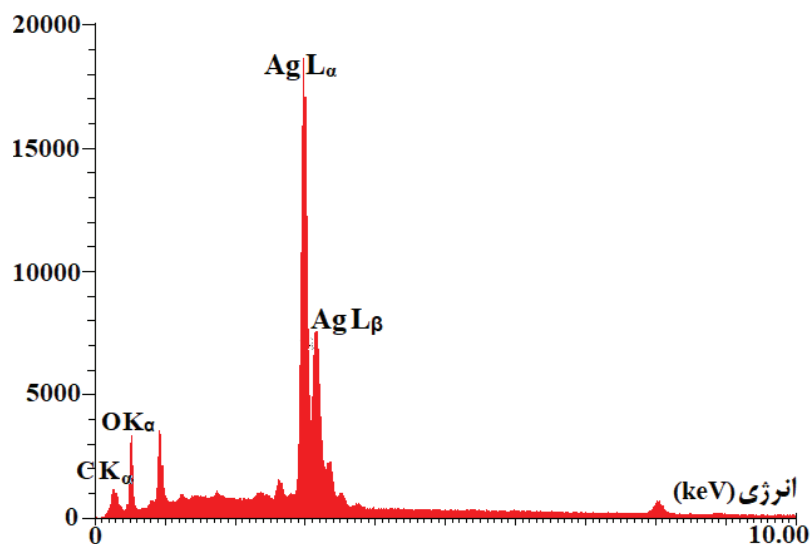
³ Monodisperse

⁴ Bulk

² Primitive unit cell

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

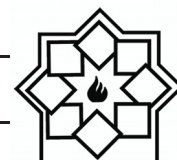
برای اطمینان بیشتر از فرمول شیمیایی محصول به دست آمده، توزیع عنصری پودر سیاه با آنالیز EDS به دست آمد که نمودار آن در شکل ۴ و داده های آن در جدول ۱ آورده شده است.



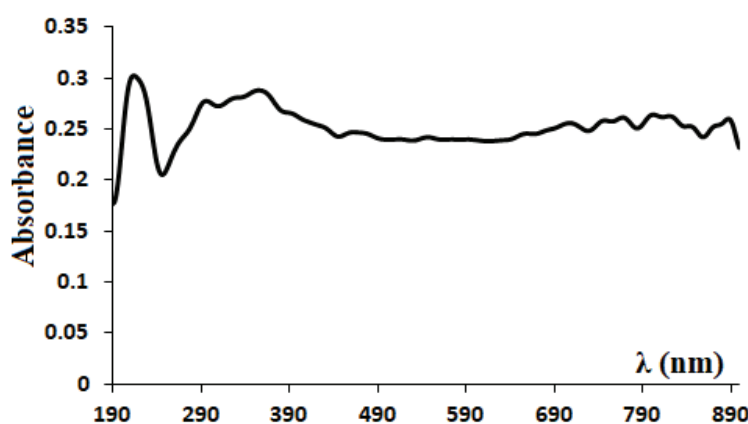
شکل ۴- طیف EDS پودر سنتز شده.

جدول ۱- نتایج آنالیز EDS.

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



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 پیش بینی می‌کند 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 می‌توان از آنالیز حرارتی استفاده کرد. در آنالیز حرارتی، نمونه مورد نظر به آرامی از یک دما تا دمای مطلوب گرم می‌شود و تغییر جرم ایجاد شده در آن (که ناشی از تجزیه شیمیایی و فرار گازهای آزاد شده است) ثبت می‌گردد. Ag_2CO_3 در 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.



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

۸۹۰-۱۹۰ nm (که شامل ناحیه مرئی و قسمتی از حوزه فرابنفش و فروسرخ نزدیک است) گرفته شد (شکل ۵).

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 شبیه 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 دقت کمی کمتری دارد و عموماً داده‌های آن به صورت کیفی

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

^۱ Dispersive Reflection Spectroscopy

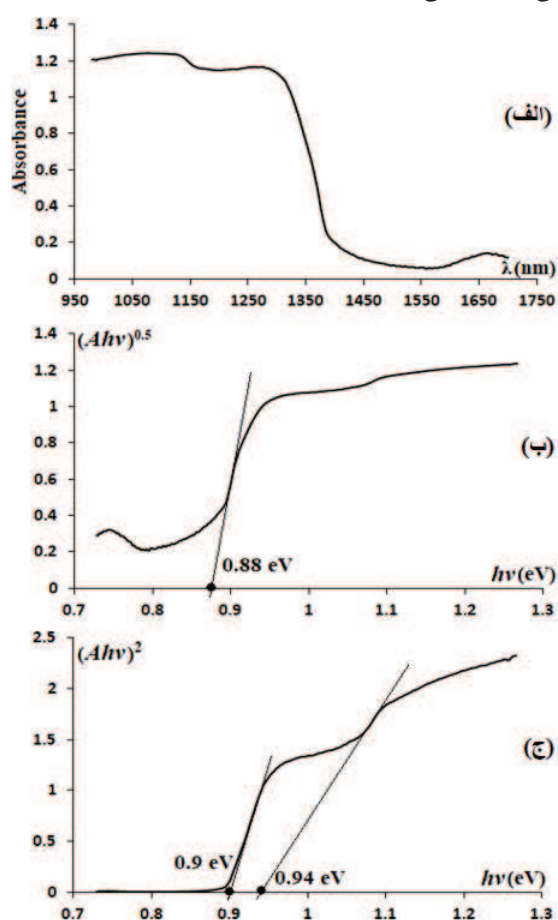


است ولی در طول موج‌های بلندتر شفاف می‌باشد. این نوع جذب مختص مواد نیمه هادی است. اکسید نقره Ag_2O_2 یک نیمه هادی نوع n بوده و طبق گزارش‌های تجربی عنوان شده در مراجع، لایه‌های نازک میکرومتری از آن (تهیه شده به روش الکتروسوب و یا رسوب لیزری) دارای گاف انرژی $0.93-1.1 \text{ eV}$ می‌باشند [۱۷ و ۱۶]. شبیه‌سازی‌ها نیز مقدار گاف $0.94-1.2 \text{ eV}$ را برای این ماده پیش‌بینی می‌کنند [۱۹ و ۱۸]. مقالات تجربی دیگری (بر اساس فرآیندهای شیمیایی) هم در مراجع به چشم می‌خورد که مقادیر متفاوتی (مثلاً 0.85 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) به‌گذار 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 صحیح‌گذار را هم مشخص کرد باید از فرمول "تاک" 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 فرودی، E_g گاف انرژی و B نیز یک ثابت عددی است. m هم ضریب‌گذار است و برای گاف مستقیم و غیر مستقیم مجاز به ترتیب مقادیر 0.5 و 2 را به خود می‌گیرد. با

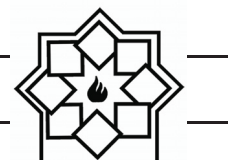
واضح است که ماده سنتز شده مشخصه جذبی خاصی در این بازه طیفی ندارد. برای کسب اطلاعات بیشتر، طیف جذبی فرورسرخ نزدیک (NIR) این ماده در بازه طول موجی $950-1700 \text{ nm}$ نیز گرفته شد. بدین منظور میکروپودر Ag_2O_2 در آب پخش گردید و به هم زده شد و طیف آن قبل از اینکه ته‌نشین شود به دست آمد. در شکل ۶-الف این طیف نشان داده شده است.



شکل ۶- (الف) طیف جذبی Ag_2O_2 از NIR سنتز شده؛

(ب) نمودار ASF برای محاسبه گاف انرژی با فرض‌گذار غیر مستقیم و (ج) با فرض‌گذار مستقیم.

از این طیف کاملاً مشخص است که ماده سنتز شده دارای جذب پله‌ای تیز برای طول موج‌های کوتاه‌تر از 1350 nm



به کارگیری روش "برازش طیف جذبی" (با نماد اختصاری ASF)^۱ می‌توان 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 می‌آید:

$$(Ah\nu)^{\frac{1}{m}} = C(h\nu - E_g) \quad (2)$$

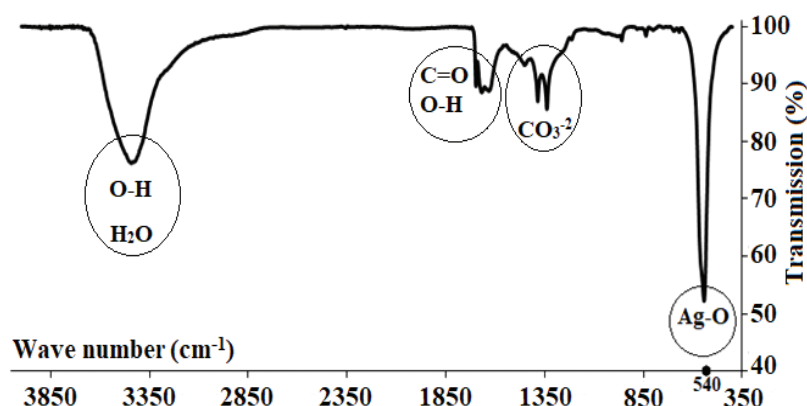
که در آن C یک ثابت عددی است. حال اگر طیف جذبی در این رابطه قرار داده شود و بر حسب انرژی فوتون فرودی، $h\nu$ رسم شود با ترسیم یک خط راست مماسی در صاف‌ترین قسمت نمودار و تقاطع آن با محور انرژی می‌توان گاف اپتیکی را به دست آورد. نمودار $(Ah\nu)^{1/m}$ بر حسب انرژی فوتون برای گذار غیر مستقیم (با $m=2$) و گذار مستقیم (با $m=0.5$) و نیز ترسیم خط مماس بر آنها، به ترتیب، در شکل‌های 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 $m=0.5$) نمودار خطی بسیار بهتر و کامل‌تری 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 $0.94 - 0.9 \text{ eV}$ را به دست خواهد داد. فرض غیر مستقیم بودن گذار مقداری برابر با 0.88 eV برای گاف انرژی پیشنهاد می‌کند که همخوانی خوبی با مقادیر تجربی گزارش شده در مراجع ندارد و از این رو با اطمینان خوبی می‌توان ادعا کرد که فرض غیر مستقیم بودن گاف انرژی Ag_2O_2 متغی است. با این تفاسیر باید گفت که میکروپودر Ag_2O_2 تولید شده با

الکترولیز پلاسمای مقاله حاضر دارای گاف مستقیم با انرژی $0.94 - 0.9 \text{ eV}$ است. البته این گاف اندکی از مقادیر تجربی به دست آمده در مراجع (یعنی $0.93 - 0.91 \text{ eV}$) کمتر است [۱۷ و ۱۶]. شاید بتوان علت آن را به میکروپودری بودن محصول در برابر نانومتری بودن دانه‌های گزارش شده در مراجع نسبت داد. به عبارت دیگر، آنچه که درباره گاف انرژی Ag_2O_2 در مراجع گزارش شده است برای شکل نانوذره‌ای آنهاست و چون در مقیاس نانو اثرات حبس کوانتومی بروز پیدا می‌کند انتظار می‌رود که این مقادیر از گاف انرژی حالت کپه‌ای 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 کپه‌ای 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.

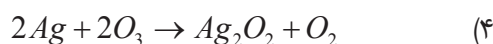
طیف سنجی فروسرخ Ag_2O_2 سنتز شده در شکل ۷ آمده است. از آنجا که این محصول به شکل پودری است پس بهتر است که طیف FTIR آن با استفاده از تکنیک قرص KBr به دست آید. نمک KBr در ناحیه فروسرخ کاملاً شفاف است. در مواردی که نمونه مورد نظر پودری باشد (مثل Ag_2O_2 سنتز شده در این مقاله) بهتر است که مقداری از آن با 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

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 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:



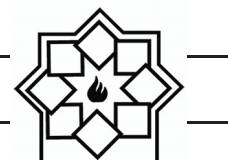
البته تحقیق صحت این واکنش و واکنش‌های مشابه نیاز به مطالعات بیشتری دارد و در جای دیگری بررسی خواهد شد.

۴- نتیجه‌گیری

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

جذب قوی در 540 cm^{-1} مربوط به ارتعاش Ag-O بوده و تایید دیگری بر این واقعیت است که ماده سنتز شده Ag_2O_2 می‌باشد. جذب در ناحیه $1350-1450 \text{ cm}^{-1}$ 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 O-H نشأت می‌گیرند که حاکی از وجود قدری رطوبت در پودر می‌باشند. قله باریک و تیزی هم در 1700 cm^{-1} دیده می‌شود که از پیونده دوگانه C=O نشأت می‌گیرد و دلیل دیگری بر وجود کربنات نقره در محصول می‌باشد [۱۵ و ۲۰].

حال که محصول آزمایش به درستی شناسایی شد به تشخیص واکنش‌های پلاسما-الکتروشیمیایی رخ داده در الکترولیز پرداخته می‌شود. همانطور که در مراجع [۱۲ و ۹] 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:



- [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.

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، EDS، FESEM، 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 ۰/۹۴–۰/۹۸ 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. 6264–6267, 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.