



An Investigation on the Probability of Enhance Oxidation State of Metal-Based and Carbon-Based Precursors by Using Plasma Technology

M. Tabarsa¹, B. Zarenezhad^{2*}

1- Ph.D Student of Chemical Engineering, Semnan University

2- Associate professor of Chemical Engineering, Semnan University

Email: bzarenezhad@semnan.ac.ir

Abstract

Dielectric barrier discharge technique (DBD) is a new methods for plasma formation which can be used to enhance the oxidation state of different materials. In this study, the probability of enhancing the oxidation state of carbon-based (graphene oxide and multi-walled carbon nanotube) and metal-based (nano-magnetite and nano-alumina) precursors was investigated. In this way, the oxidation state of the materials was evaluated by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) before and after the plasma process. In addition the dispersity of the nanoparticles in an aqueous solution was investigated by zeta potential method. The obtained results revealed that after the plasma processing, the weight percentage of oxygen element increased about 59% and 33% for graphene oxide and carbon nanotube samples, respectively. However, the metal-based materials were not affected by the plasma process. Indeed, depending on the type of produced oxygen radicals in the plasma space, different groups such as carboxylic acid, hydroxyl, lactone, and lactol groups can be formed on the surface of the carbon-based materials which led to the increasing of the oxidation state of the nanoparticles.

Received: 04 December 2020

Accepted: 12 March 2021

Page Number: 84-98

Keywords:

Dielectric Barrier Discharge, DBD, Graphene Oxide, Carbon Nanotube, Nanomagnetite, Nanoalumina

Please Cite this Article Using:

Tabarsa, M., Zarenezhad, B., " An Investigation on the Probability of Enhance Oxidation State of Metal-Based and Carbon-Based Precursors by Using Plasma Technology", Iranian Chemical Engineering Journal, Vol. 20, No. 116, pp. 84-98, In Persian, (2021).



بررسی امکان افزایش درجه اکسایش پیش ماده‌های پایه فلزی و پایه کربنی با استفاده از فناوری پلاسما

مسعود طبرسا^۱، بهمن زارع‌نژاد^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه سمنان

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه سمنان

پیام نگار: bzarenezhad@semnan.ac.ir

چکیده

روش تخلیه بار سد دی‌الکتريک (DBD) یکی از روش‌های جدید تولید پلاسماست که با استفاده از آن می‌توان به افزایش درجه اکسایش پیش ماده‌های مختلف اقدام شود. در این پژوهش به امکان‌سنجی استفاده از این روش برای افزایش درجه اکسایش پیش ماده‌های پایه کربنی (اکسیدگرافن و نانولوله‌های کربنی) و پایه فلزی (نانومگنتیت و نانوالومینا) اقدام شد. بدین منظور این نانوذرات قبل و بعد از انجام عملیات مذکور با روش‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)، تبدیل فوریه پرتو مادون قرمز (FT-IR) و طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis) شناسایی شدند و تغییرات درجه اکسایش آن‌ها ارزیابی شد. همچنین برای بررسی پایداری نانوذرات در محیط آبی از آزمون پتانسیل زتا استفاده شد. نتایج این پژوهش نشان داد که پس از اعمال فرایند پلاسما درصد وزنی عنصر اکسیژن در نانوذرات اکسیدگرافن و نانولوله‌های کربنی به ترتیب حدود ۵۹٪ و ۳۳٪ افزایش یافت. این در حالی است که این روش در افزایش درجه اکسایش نانواکسیدهای فلزی تأثیر قابل توجهی نداشت. در واقع بسته به نوع رادیکال‌های اکسیژن تولیدی در فضای پلاسما گروه‌های مختلفی مانند کربوکسیلیک اسید، هیدروکسیل، لاکتون و لاکتول بر روی سطح مواد پایه کربنی ایجاد شده است که این گروه‌ها درجه اکسایش این مواد را افزایش داده است.

کلیدواژه‌ها:

تخلیه بار سد دی‌الکتريک،

DBD،

اکسیدگرافن،

نانولوله کربنی،

نانو مگنتیت،

نانو آلومینا

* سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

استناد به مقاله:

طبرسا، م، زارع‌نژاد، ب، "بررسی امکان افزایش درجه اکسایش پیش ملامه‌های پایه فلزی و پایه کربنی با استفاده از فناوری پلاسما"، نشریه مهندسی شیمی ایران، سال بیستم، شماره ۱۱۶، صص. ۹۸-۸۴ (۱۴۰۰).

۱. مقدمه

اکسایش گونه‌های مختلف مواد برای تولید سرامیک‌هایی با خواص فیزیکی- مکانیکی، شیمیایی، حرارتی، الکتریکی و نوری متفاوت نسبت به گونه‌های اکسیدنشده، یکی از فرایندهایی است که همواره در صنایع و کاربردهای مختلف مورد توجه بوده است [۱]. یکی از روش‌های اصلی تولید گونه‌های اکسیدی از یک ماده، استفاده از روش‌های شیمیایی بوده که طی آن ماده خام در معرض یک ماده اکسند قرار می‌گرفته و تحت شرایط خاصی واکنش‌های اکسایش بر روی آن انجام می‌پذیرفته است [۲]. در سال‌های اخیر و با توجه به آسیب‌های زیست‌محیطی استفاده از مواد شیمیایی اکسند در اکسایش مواد پایه‌فلزی و پایه‌کربنی، روش‌های جایگزینی برای این منظور پیشنهاد شده است که یکی از پیشرفته‌ترین این روش‌ها استفاده از محیط پلاسماست [۳].

پلاسما، که از آن به‌عنوان نوع چهارم ماده یاد می‌شود؛ گاز یونیزه شده‌ای است که حاوی فوتون‌ها، الکترون‌ها، یون‌ها، گونه‌های فعال و رادیکال‌هاست [۴و۵]. در واقع با اعمال انرژی گرمایی، یا یک جریان الکتریکی و یا یک تابش الکترومغناطیس به مولکول‌های یک گاز می‌توان گونه‌های برانگیخته و یونی مربوط به آن گاز را تولید کرد که به آن فضای پلاسما گفته می‌شود [۶]. با اعمال این انواع مختلف محرک‌ها، مولکول‌ها و اتم‌ها یونیزه و به الکترون‌های آزاد شده تبدیل می‌شود و در ادامه این انرژی از راه برخورد بین گونه‌های برانگیخته به گونه‌های خنثی، منتقل می‌شود [۷]. در روش ایجاد فضای پلاسما با الکتریسیته، میدان الکتریکی می‌تواند به‌صورت AC، DC و یا پالسی باشد؛ هر حجمی از ذرات خنثی همواره مقداری الکترون و یون درون خود دارند که با شتابدار شدن در میدان الکتریکی و برخورد به مولکول‌ها، اتم‌ها و یا سطح الکتروود، ذرات باردار جدیدی را به‌وجود می‌آورند. این اندرکنش‌ها باعث تشکیل بهمنی از گونه‌های باردار می‌شود که در آخر یک فضای پلاسمای پایدار را تشکیل می‌دهد [۵].

با اعمال یک میدان الکتریکی به گاز و عبور جریان حاصل از گاز یونیزه‌شده و اتمام فرایندهای یونیزه‌کردن، تخلیه الکتریکی در گاز رخ می‌دهد. به فرایندهای تخلیه الکتریکی که طی آن گاز یا ماده عایق خاصیت عایقی خود را از دست می‌دهد، شکست الکتریکی می‌گویند [۸]. این فرایند بسیار پیچیده است و به عوامل متنوعی از

جمله نوع گاز، فشار و دمای گاز و ولتاژ اعمال شده بستگی دارد. تخلیه سد دی‌الکتریک (DBD) برای نخستین بار به‌وسیله سایمنز^۱ در سال ۱۸۵۰ ابداع و برای تولید اوزون به کارگیری شد [۹و۱۰]. در این فرایند، در حضور فشار گاز از مرتبه 10^5 Pa و با اعمال میدان الکتریکی کافی در شکاف تخلیه برای ایجاد شکست الکتریکی، تعداد زیادی میکروتخلیه ایجاد می‌شود که این میکروتخلیه‌ها در مدت زمان کوتاهی به الکتروود وصل شده، باعث پخش بار الکتریکی بر روی سطح دی‌الکتریک می‌شود [۱۱]. در این فرایند، گستره فرکانسی اعمالی بسیار اندک است که این بیانگر اتصال انرژی پایین به گاز و یونیزه کردن ضعیف است. در پایان طی این فرایند تخلیه بین دو الکتروود ممکن می‌شود که یکی از آن‌ها به‌عنوان الکتروود قدرت و دیگری به‌عنوان الکتروود زمین در نظر گرفته می‌شوند [۱۲و۱۳]. در این روش حد اقل یکی از الکتروودها باید به‌وسیله دی‌الکتریک (ماده مورد بررسی در پژوهش حاضر) پوشیده شود. برای اطمینان از ایجاد تخلیه در بین الکتروودها، معمولاً فاصله آن‌ها حد اکثر در حدود چند میلی‌متر تنظیم می‌شود. در این فرایند، منبع تغذیه باید ولتاژ پالسی و یا سینوسی را برای تولید پلاسما بر گاز مورد نظر اعمال کند. طی این میکروتخلیه‌ها و گونه‌های برانگیخته از گاز کاری تولید می‌شود [۱۴و۱۵].

در این رابطه برسیا^۲ و همکاران [۱۶] به اکسایش سطح بسپارهای مختلف با روش DBD پرداختند. آنان در این پژوهش دریافتند که سطح بسپارهای پلی‌اتیلن و پلی‌استایرن در کسری از ثانیه با این روش اکسید شد، در حالی که این روش اثر چندانی در اکسایش پلی‌تترافلورو اتیلن نداشته است. در تحقیقی دیگر رن^۳ و همکارانش [۱۷] دریافتند که اصلاح سطحی فیلم‌های پلی‌اتیلنی با روش DBD باعث افزایش قابل توجه تعداد گروه‌های اکسیژن‌دار بر روی سطح این فیلم‌ها شده است. افزایش این گروه‌های عاملی باعث شد که در یک ثانیه پس از شروع فرایند زاویه تماس آب با سطح از حدود ۹۳ درجه به کم‌تر از ۷۰ درجه کاهش یابد که این به معنی افزایش قابل توجه آب‌دوستی سطح و هم‌چنین افزایش انرژی آزاد سطح در این مدت زمان کم باشد.

هدف از پژوهش حاضر، بررسی عملکرد این روش در افزایش درجه اکسایش مواد پایه‌کربنی و پایه‌فلزی است. یکی از کاربردهای افزایش

1. Siemens
2. Borcia
3. Ren

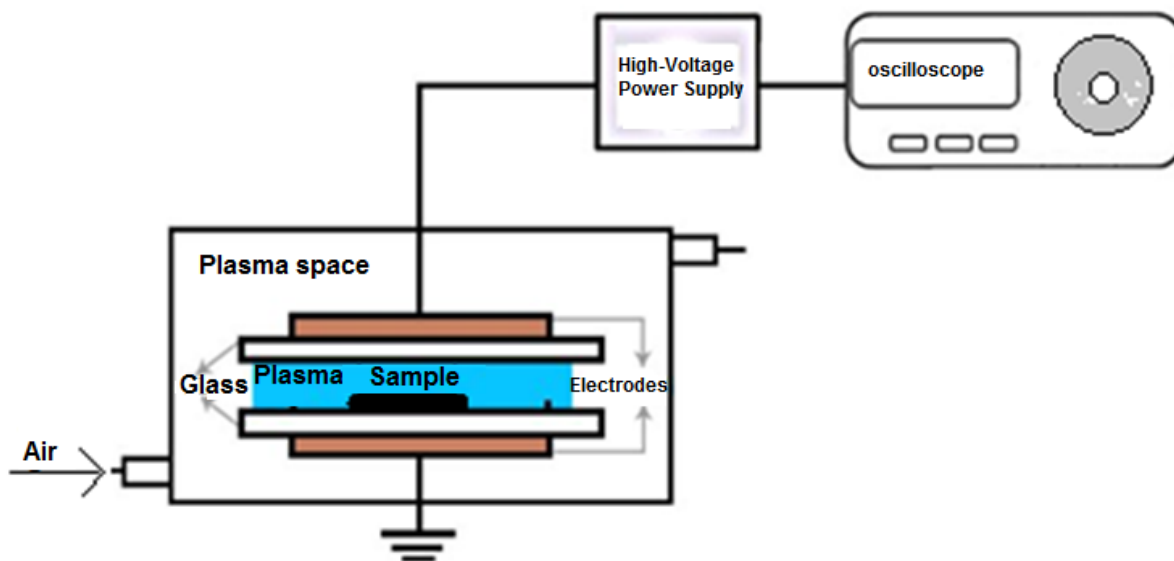
مطابق شکل (۱)، در این روش الکتروود مس با قطری برابر با ۷ سانتی‌متر و ارتفاعی برابر با ۱ سانتی‌متر استفاده شد. دو صفحه شیشه‌ای نیز به‌عنوان دی‌الکتریک به کار رفت که بر روی یکی از آن‌ها ماده مورد مطالعه قرار داده شد. در این فرایند گونه‌های فعال شیمیایی نظیر اکسیژن و هیدروکسیل با ایجاد تخلیه الکتریکی بین دو الکتروود پوشش داده شده با دی‌الکتریک ایجاد می‌شود. محدوده ولتاژ این سامانه ۱-۲۰ کیلو ولت تنظیم شد. برای تعیین جریان خروجی و تغییر فاز بین ولتاژ و جریان مورد استفاده از یک اوسیلوسکوپ HMEGHM203 استفاده شد. در این فرایند هوا (گاز مورد استفاده برای تشکیل پلازما) به‌وسیله یک کنترل‌کننده نرخ دمش به محفظه دمیده شد (۱۵ میلی‌لیتر به‌ازای هر ۱۰۰ میلی‌گرم از ماده). پس از اعمال این مقدار زیاد اختلاف ولتاژ، هوا بین دو قطب یونیزه شده، پلازما تولید می‌شود. با قرار دادن اکسیدهای پایه فلزی و پایه کربنی در این فضا، برهم‌کنش ذرات فعال با سطح این نانوذرات باعث اکسایش آن‌ها می‌شود. در این پژوهش پلازما در اختلاف پتانسیل ۳ کیلو ولت و فرکانس ۶ کیلوهرتز تشکیل شد و مواد به مدت ۲ دقیقه در محیط پلازما قرار گرفتند.

درجه اکسایش، بهبود پخش‌شوندگی نانوذرات در محیط‌های آبی است که این بهبود پخش‌شوندگی به‌دلیل ایجاد پیوند هیدروژنی بین گروه‌های اکسیدی موجود بر روی نانوذرات و مولکول‌های آب اتفاق می‌افتد. در این راستا، نانوذرات آلومینا، نانوذرات مگنتیت، نانوصفحات اکسیدگرافن و نانولوله‌های کربنی با روش پلازما، اکسید و پایداری آن‌ها در محیط آبی بررسی شد.

۲. بخش تجربی

۲-۱ مواد

در این پژوهش مگنتیت (با اندازه ۵۰-۷۰ نانومتر) و آلومینا (با اندازه ۲۰-۴۰ نانومتر) از شرکت یواس نانو^۱ آمریکا، نانولوله‌های کربنی (با طول ۵-۱۵ میکرومتر و قطر ۲۰-۶۰ نانومتر) از شرکت یواس ریسرچ نانومتریالز^۲ آمریکا و هم‌چنین اکسیدگرافن (با ضخامت نانوصفحات ۳/۴ تا ۷ نانومتر و میانگین تعداد لایه‌های آن ۶ تا ۱۰ لایه) از شرکت پیشگامان نانو مواد ایرانیان خریداری شد. هم‌چنین در این پژوهش روش تخلیه سد دی‌الکتریکی^۳ (DBD) برای تولید پلازما به کار رفت. طرحواره‌ای از این فرایند در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱. طرحواره‌ای از فرایند تولید پلازما به روش تخلیه سد دی‌الکتریکی.

Figure 1. A schematic of the plasma production process by the dielectric barrier discharge method.

1. USNANO

2. US research nanomaterials

3. Dielectric barrier discharge

برای شناسایی ذرات همنهشت‌شده از آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی گسیل‌میدان (FE-SEM)، پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)، طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FT-IR) و طیف‌سنجی فرابنفش- مرئی (UV-Vis) استفاده شد. تصاویر FE-SEM با دستگاه مدل MIRA III ساخته شرکت TESCAN جمهوری چک و طیف EDS با دستگاه مدل Philips XL30 به‌دست آمد. آزمون FT-IR با استفاده از دستگاه اسپکترومتر Pekin-Elmer و به‌وسیله قرص‌های KBr از نانوذرات مورد بررسی در محدوده عدد موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ انجام شد. آزمون طیف‌سنجی UV-Vis در محدوده طول موج ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر و با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر Hitachi U-3010 UV-Vis گرفته شد. این آزمون در محیط آب دو بار تقطیر، در pH خنثی و در دمای محیط انجام شد. برای انجام این آزمون محلول‌ها به مدت ۲۰ دقیقه تحت فراصوت با توان ۵۰ وات قرار گرفت و پس از اتمام این مرحله بلافاصله تحت آزمون طیف‌سنجی فرابنفش- مرئی قرار گرفت. هم‌چنین آزمون پتانسیل زتا با استفاده از دستگاه ZEN 3600 (Malvern, UK) انجام شد.

۳. نتایج و بحث

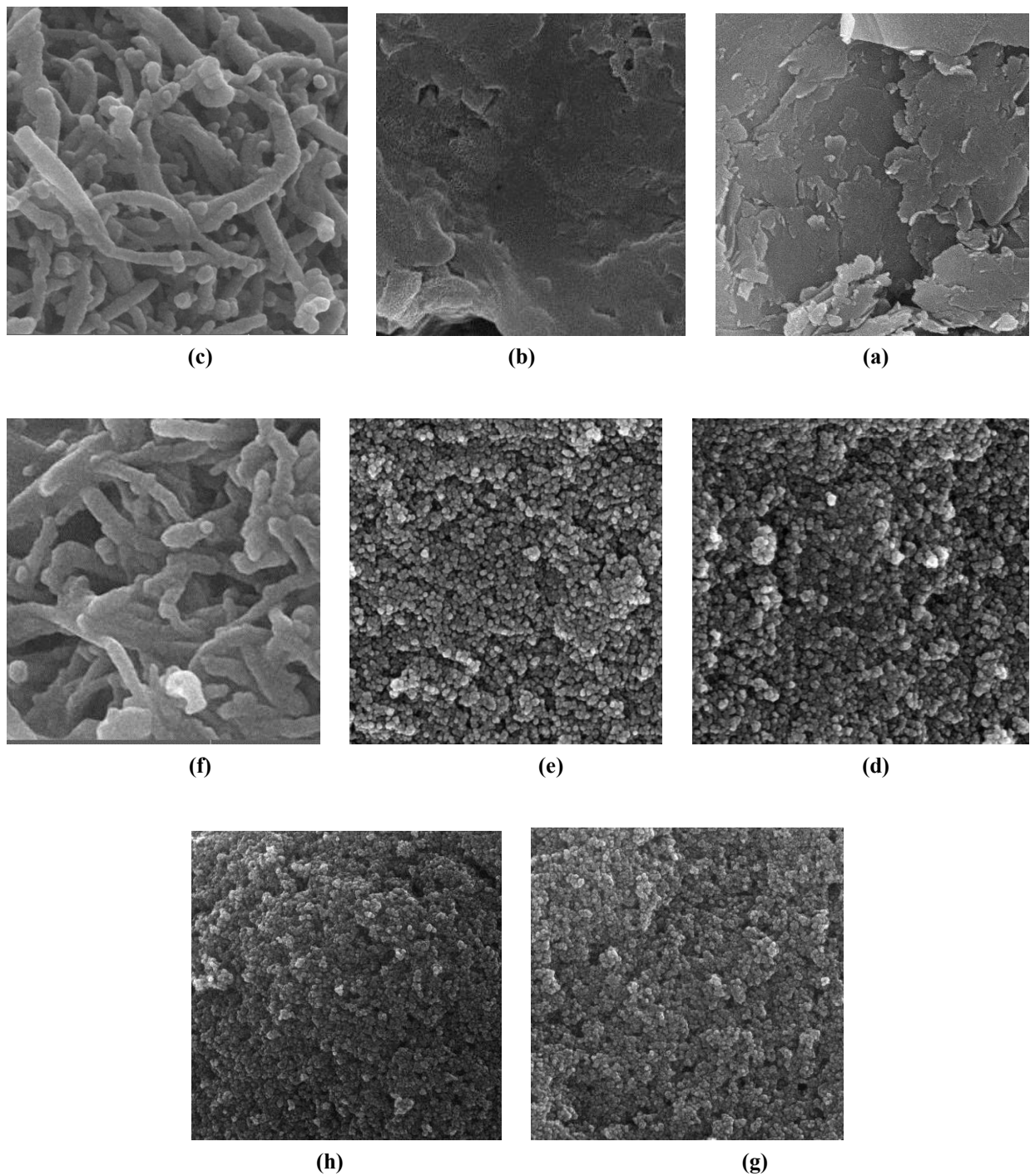
۳-۱- شناسایی و بررسی خواص

نتایج آزمون FE-SEM از نمونه‌های نانوذرات مگنیت، آلومینا، اکسیدگرافن و نانولوله‌های کربنی قبل و بعد از اکسایش در شکل (۲) نشان داده شده است. برای تخمین اندازه ذرات نشان داده شده در شکل (۲) از نرم‌افزار پردازش تصویر Image J استفاده شده است. مطابق شکل (۲) از روی نتایج آزمون FE-SEM پیداست که نانوصفحات اکسیدگرافن دارای سطحی در حدود ۲۵ تا ۱۰۰ میکرومتر مربع و از روی هم انباشته‌شدن چندین نانوصفحه تشکیل شده است. پس از اعمال فرایند پلاسما مشاهده می‌شود که تغییری در ریخت‌شناسی نانو

صفحات ایجاد نشده است؛ این امر نشانگر تخریب نشدن این نانوصفحات ناشی از فرایند پلاسماست. نانولوله‌های کربنی نیز در شکل (۲) - c و d نشان داده شده است که آگلومراسیون این نانولوله‌ها به دلیل خواص آب‌گریزی سطحی کاملاً مشخص است. در اینجا نیز نشانه‌ای از تخریب نانولوله‌ها پس از اعمال فرایند پلاسما دیده نمی‌شود. هم‌چنین مطابق شکل (۲) - e و f، نانوذرات مگنیت پیش و پس از اعمال پلاسما دارای اندازه ذراتی حدود ۵۰ تا ۷۰ نانومتر بوده‌اند. تصاویر FE-SEM از نانوذرات آلومینا نیز نشان می‌دهد که این نانوذرات دارای اندازه‌های حدود ۲۰ تا ۴۰ نانومتر بوده است. تصاویر FE-SEM قبل و بعد از قرارگیری در فرایند پلاسما تغییر ریخت‌شناسی خاصی نشان نمی‌دهد که نشان‌دهنده آن است که برای بررسی‌های دقیق‌تر به آزمون‌های بیشتری برای تعیین تغییر درجه اکسایش قبل و بعد از فرایند پلاسما نیاز است؛ بدین منظور از این نمونه‌ها آزمون EDS به‌عمل آمد که نتایج آن در شکل (۳) نشان داده شده است.

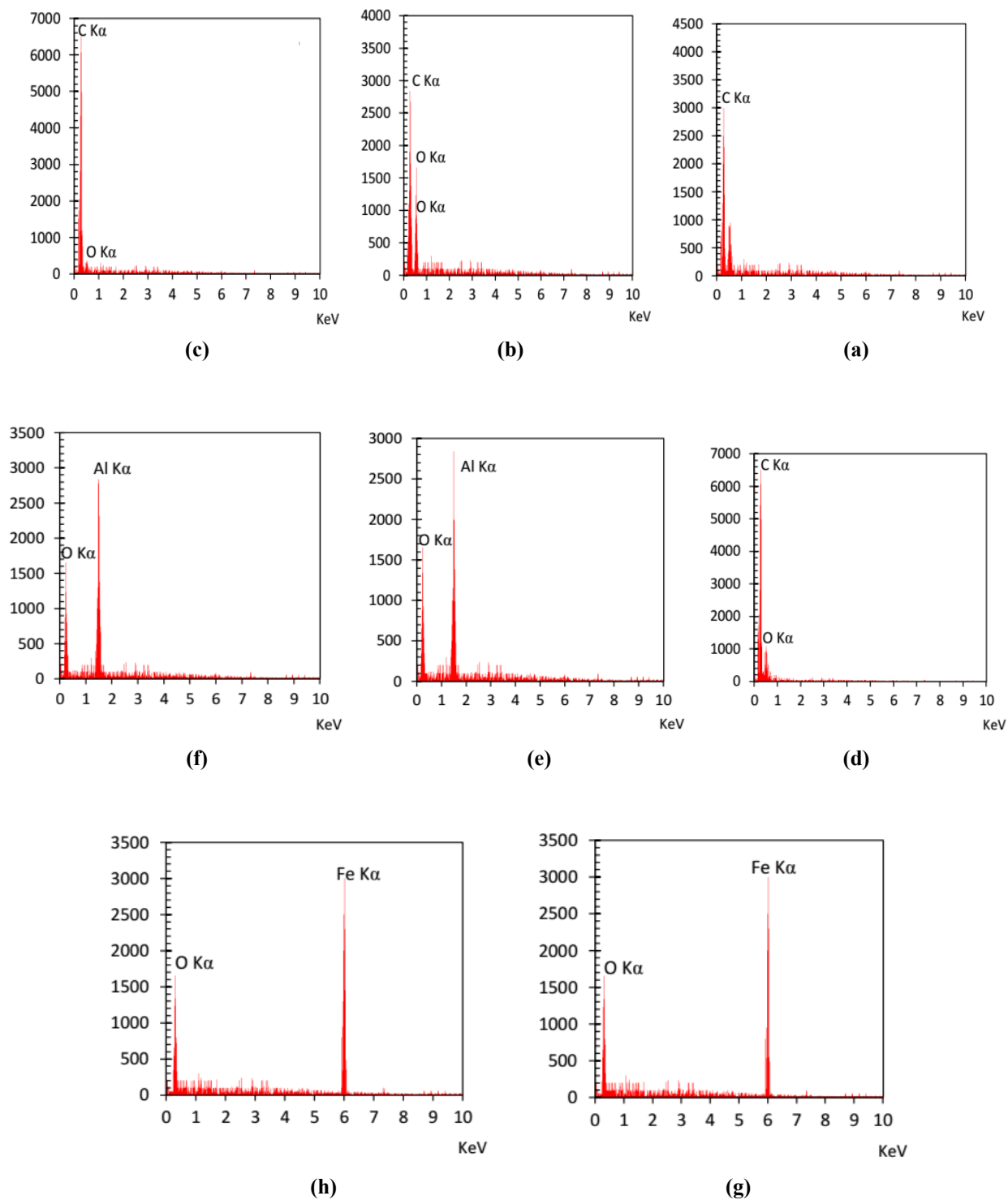
تغییرات میانگین درصد وزنی عناصر قبل و بعد از اعمال فرایند پلاسما بر روی نانوذرات حاصل از اندازه‌گیری از سه محل مختلف بر روی نانوذرات در جدول (۱) گزارش شده است.

مطابق شکل (۳) و نتایج ارائه‌شده در جدول (۱)، پیداست که غلظت اکسیژن در نانوذرات اکسیدگرافن و نانولوله‌های کربنی به ترتیب حدود ۵۹٪ و ۳۳٪ افزایش یافته است، در حالی که در دو نمونه نانو آلومینا و نانو مگنیت تغییر چشمگیری در درصد وزنی اکسیژن قبل و بعد از اعمال فرایند پلاسما حاصل نشده است و اندک افزایش مقدار اکسیژن نیز در محدوده خطای اندازه‌گیری آزمون قرار دارد. بنابراین از این آزمون می‌توان نتیجه گرفت که فرایند پلاسما بر خلاف مواد پایه‌کربنی بر نانوذرات پایه‌فلزی اثر چندانی نداشته و درجه اکسایش آن‌ها را افزایش نداده است. برای بررسی دقیق‌تر این نتیجه نتایج آزمون FT-IR (شکل (۴)) و UV-Vis (شکل (۵)) نیز بررسی شد.



شکل ۲. تصاویر FE-SEM از نمونه‌های (a, b) اکسیدگرافن قبل و بعد از فرایند، (c, d) نانولوله‌های کربنی قبل و بعد از فرایند، (e, f) نانو مگنتیت قبل و بعد از فرایند، (g, h) نانوالومینا قبل و بعد از فرایند.

Figure 2. FE-SEM images of (a and b) graphene oxide before and after of the process, (c and d) carbon nanotubes before and after the process, (e and f) nanomagnetite before and after the process, and (g and h) nanoalumina before and after the process.



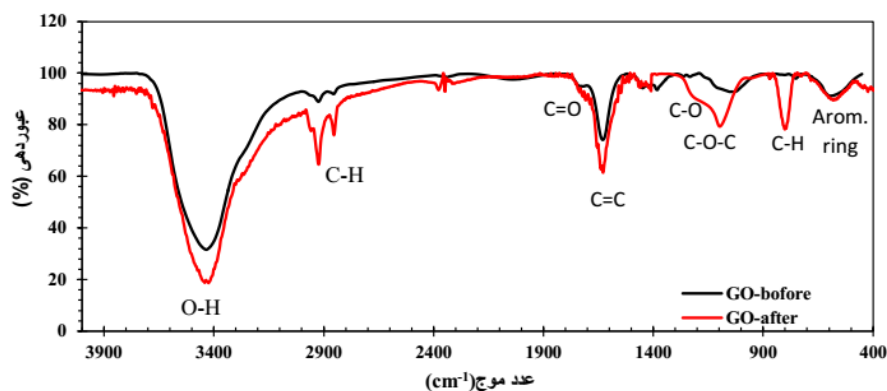
شکل ۳. نتایج آزمون EDS از نمونه‌های (a, b) اکسیدگرافن قبل و بعد از فرایند، (c, d) نانولوله‌های کربنی قبل و بعد از فرایند، (e, f) نانو مگنتیت قبل و بعد از فرایند، (g, h) نانو آلومینا قبل و بعد از فرایند.

Figure 3. EDS results of (a and b) graphene oxide before and after of the process, (c and d) carbon nanotubes before and after the process, (e and f) nanomagnetite before and after the process, and (g and h) nanoalumina before and after the process.

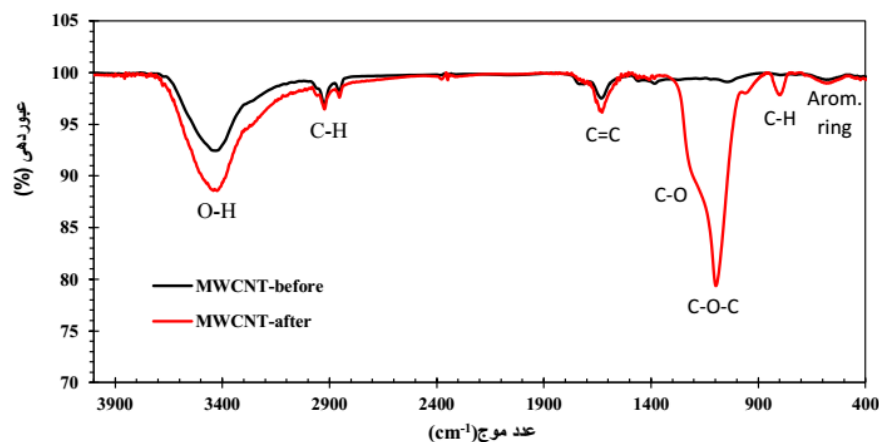
جدول ۱. میانگین نتایج کمی حاصل از آزمون EDS مربوط به نانوذرات مورد بررسی قبل و بعد از فرایند پلاسما از سه محل مختلف بر روی سطح نانوذرات.

Table 1. The average of quantitative results obtained from EDS analysis of the under-studied nanoparticles before and after the plasma process at three different regions on the surface of the nanoparticles.

Samples	Fe (% Wt.)	Al (% Wt.)	C (% Wt.)	O (% Wt.)
Graphene oxide before the process	-	-	75 ± 2	25 ± 1
Graphene oxide after the process	-	-	63 ± 3	37 ± 2
Carbon nanotubes before the process	-	-	92 ± 2	8 ± 1
Carbon nanotubes after the process	-	-	89 ± 4	11 ± 3
Nanomagnetite before the process	84 ± 5	-	-	16 ± 2
Nanomagnetite after the process	83 ± 6	-	-	17 ± 4
Nanoalumina before the process	-	65 ± 5	-	35 ± 3
Nanoalumina after the process	-	63 ± 4	-	37 ± 3



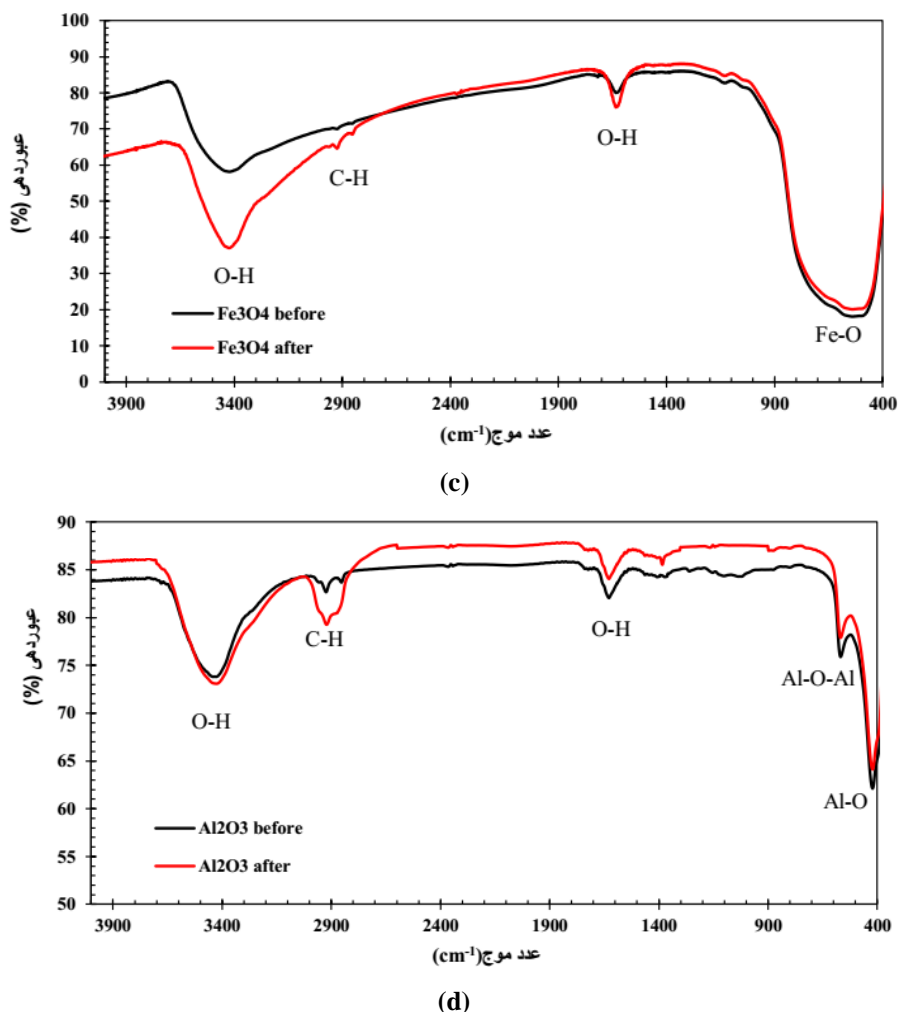
(a)



(b)

شکل ۴. طیف‌های FT-IR مربوط به نمونه‌های (a) اکسیدگرافن، (b) نانولوله‌های کربنی، (c) نانومگنتیت و (d) نانو آلومینا قبل و بعد از قرارگیری در محیط پلاسما.

Figure 4. FT-IR spectra of (a) graphene oxide, (b) carbon nanotubes, (c) nanomagnetite, and (d) nanoalumina, before and after the process.



شکل ۴. طیف‌های FT-IR مربوط به نمونه‌های (a) اکسیدگرافن، (b) نانولوله‌های کربنی، (c) نانومگنتیت و (d) نانو آلومینا قبل و بعد از قرارگیری در محیط پلاسما.

Figure 4. FT-IR spectra of (a) graphene oxide, (b) carbon nanotubes, (c) nanomagnetite, and (d) nanoalumina, before and after the process.

C=O مربوط به گروه‌های کربوکسیلی موجود بر روی اکسیدگرافن در عدد موج 1681 cm^{-1} مشاهده می‌شود [۲۰]. پیک قابل مشاهده بعدی در نانوصفحات اکسیدگرافن و نانولوله‌های کربنی نیز مربوط به پیوندهای C=C و در عدد موج حدود 1630 cm^{-1} است [۲۱]. هم‌چنین در این دو نمونه، پیک‌های جذبی قابل مشاهده در عدد موجی 1374 cm^{-1} و 1034 cm^{-1} در ساختار اکسیدگرافن به ترتیب مربوط به پیوندهای کششی گروه‌های C-O و اپوکساید (C-O-C) است [۲۲]. ارتعاش خمشی گروه‌های C-H نیز در عدد موج حدود 850 cm^{-1} پیک جذبی نشان داده است [۲۳]. هم‌چنین پیک مشاهده شده در عدد موجی 593 cm^{-1} مربوط به حلقه‌های

مطابق شکل (۴)، در طیف FT-IR مربوط به نمونه‌ها، یک پیک پهن در عدد موج حدود 3000 cm^{-1} تا 3700 cm^{-1} مشاهده می‌شود که مربوط به کشش متقارن گروه‌های OH آب جذب سطحی شده بر روی نانوذرات است [۱۸]. هم‌چنین دو پیک در اعداد موج حدود 2920 cm^{-1} و 2860 cm^{-1} مشاهده می‌شود که به ترتیب مربوط به کشش متقارن و نامقارن گروه‌های C-H است [۱۹]. این گروه در اکسیدگرافن و نانولوله‌های کربنی بیشتر در نواحی عیوب ساختاری و یا لبه‌های صفحات و لوله‌ها به وجود می‌آید. هم‌چنین این گروه‌ها می‌تواند ناشی از آلودگی سطح نانوذرات باشد که این مورد برای نانوذرات مگنتیت و آلومینا مشهودتر است. پیک مربوط به پیوند

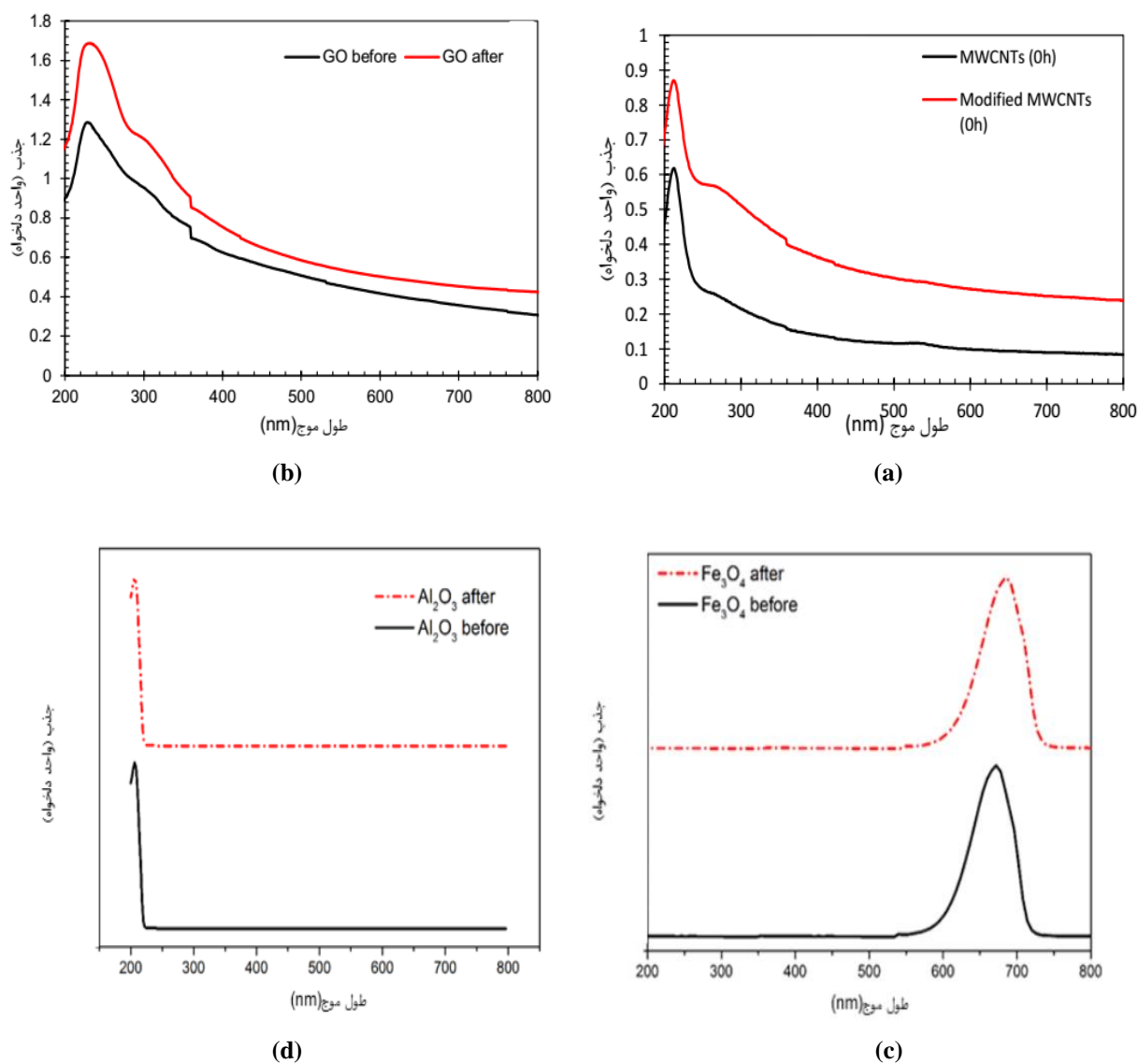
هم‌چنین مطابق شکل (۵) - c پیک واقع شده در ۶۷۰ nm مربوط به انتقال الکترون از آنیون اکسیژن به کاتیون آهن است که این پیک در منحنی‌های UV-Vis مربوط به نانومگنتیت در مقالات دیگری نیز مشاهده شده است [۳۰, ۳۱]. در شکل (۵) - d نیز پیک واقع شده در طول موج حدود ۲۰۰ nm مربوط به انتقال الکترونی $O^{2-} \rightarrow Al^{3+}$ است [۳۲]. مطابق این دو شکل در اینجا نیز تغییر در شدت و موقعیت پیک قبل و بعد از فرایند پلاسما مشاهده نشده است که این نیز مؤید بی‌تأثیر بودن این فرایند بر درجه اکسایش نانوذرات است؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که بر خلاف نانوذرات اکسیدگرافن در نانوذرات مگنتیت و اکسید آلومینیوم فرایند اکسایش به‌روش پلاسما اثرگذاری چندانی نداشته است و صرفاً آلودگی سطحی نانوذرات را افزایش داده است.

اکسایش نانوذرات می‌تواند بر خصوصیات و کاربردهای مختلف یک ماده مؤثر باشد که پخش‌شوندگی در محیط‌های مختلف یکی از این کاربردهاست. برای بررسی پخش‌شوندگی نانوذرات در محیط آبی از آزمون پتانسیل زتا استفاده و نتایج در شکل (۶) نشان داده شده است.

اثبات شده است که تمایل ذرات هم‌بار به دفع یکدیگر رابطه مستقیمی با پتانسیل زتا دارد و بنابراین مرز بین پایداری و ناپایداری سوسپانسیون را می‌توان برحسب پتانسیل زتا تعیین کرد. گفته شده است که ذراتی که پتانسیل زتای آن‌ها از ۳۰ میلی‌ولت بیشتر و یا از ۳۰- میلی‌ولت کم‌تر باشد، در بستر پخش‌کننده پایدارند [۳۳, ۳۴]. در شکل (۶) مشاهده می‌شود که در نمونه‌های پایه فلزی پتانسیل زتا قبل و بعد از قرارگیری تحت فرایند پلاسما تغییری نداشته و دارای مقادیر کم‌تر از ۳۰ میلی‌ولت بوده‌اند که این بیانگر ناپایداری این نانوذرات در محیط آبی است؛ این در حالی است که در نانوصفحات اکسید گرافن مقدار پتانسیل زتا از حدود ۱۷- میلی‌ولت به حدود ۴۴- میلی‌ولت و نانولوله‌های کربنی از حدود ۹- میلی‌ولت به حدود ۴۱- میلی‌ولت جابه‌جا شده است که این کم‌تر شدن پتانسیل زتای گونه‌های پایه کربنی از ۳۰- میلی‌ولت به معنی پایداری آن‌ها در محیط آبی است.

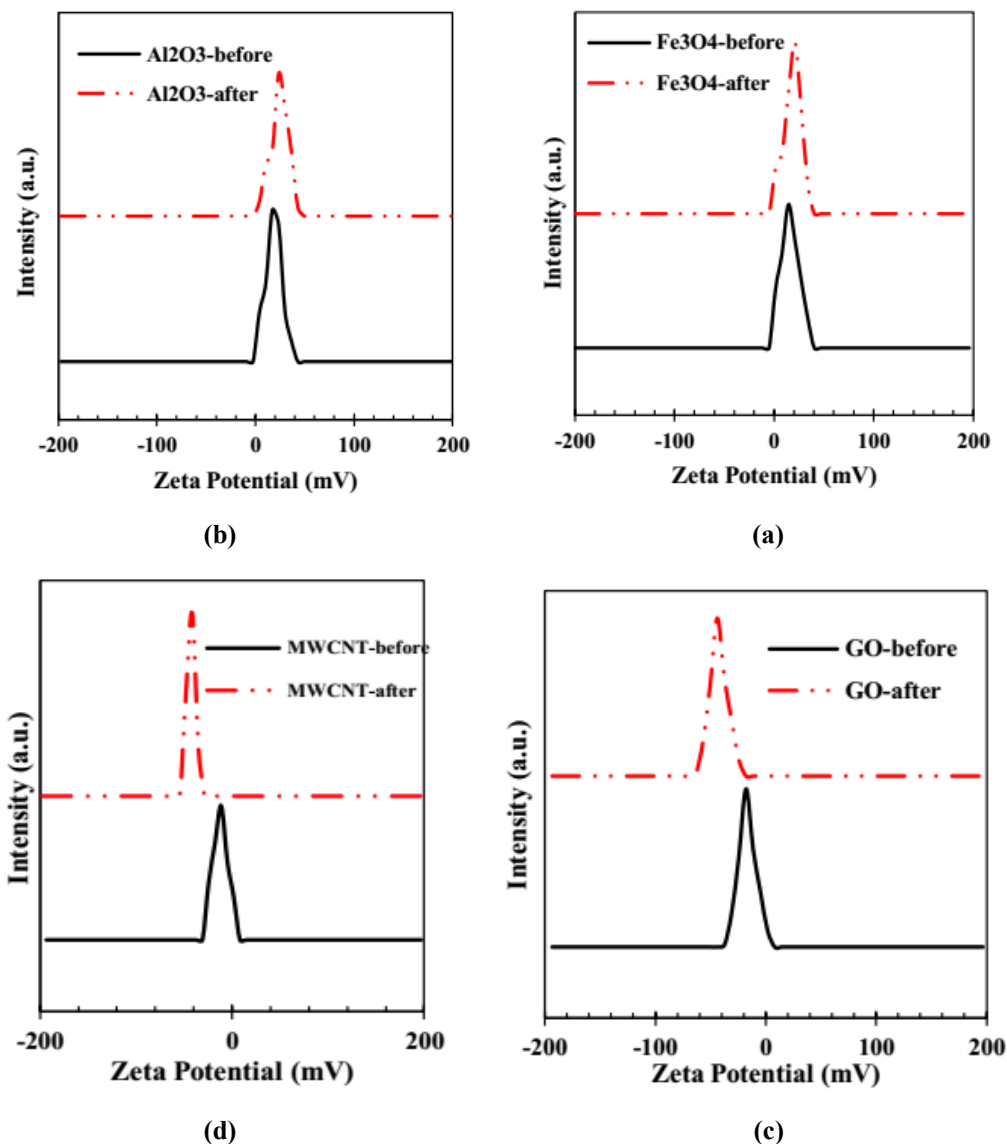
آروماتیک در ساختار اکسیدگرافن و نانولوله‌های کربنی است [۲۴]. افزایش شدت پیک گروه‌های C-O و C-O-C در طیف مربوط به این دو ماده پس از قرارگیری در محیط پلاسما به خوبی افزایش درجه اکسایش آن‌ها را نشان می‌دهد. هم‌چنین افزایش شدت پیک مربوط به پیوندهای C-H می‌تواند ناشی از آلودگی سطحی یا افزایش نواحی نقص در ساختار این مواد پس از اعمال پلاسما باشد. در طیف‌های مربوط به نانو مگنتیت و نانو آلومینا پیک واقع شده در عدد موج حدود 1630 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش خمشی پیوندهای O-H است که از آب جذب سطحی شده به نانوذرات نشأت گرفته است [۲۵]. پیک پهن واقع شده در عدد موج حدود 526 cm^{-1} در طیف مربوط به نانوذرات مگنتیت مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای Fe-O است [۲۶ و ۲۷]. هم‌چنین دو پیک واقع شده در عدد موج‌های حدود 571 cm^{-1} و 422 cm^{-1} در نمونه نانو آلومینا به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای Al-O-Al و Al-O است [۲۸]. مطابق این نتایج مشاهده می‌شود که شدت پیک مربوط به اکسید آهن و اکسید آلومینیوم قبل و بعد از اعمال پلاسما تغییری نکرده است که این نشانگر نداشتن تأثیر خاص این فرایند بر اکسایش نانوذرات است. تنها تغییر قابل مشاهده در این نمونه‌ها افزایش شدت پیوندهای C-H است که نشان‌دهنده افزایش آلودگی سطحی پس از قرارگیری نمونه در فرایند پلاسماست.

هم‌چنین نتایج آزمون UV-Vis این نمونه‌ها در شکل (۵) نشان داده شده است. مطابق شکل (۵) در طیف UV-Vis نمونه‌های اکسیدگرافن و نانولوله‌های کربنی یک پیک در طول موج حدود ۲۳۰ نانومتر و یک شانه در طول موج حدود ۳۰۰ نانومتر قابل مشاهده است که به ترتیب پیک مشخصه پیوندهای $C=C$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) و پیک مربوط به پیوند $C=O$ ($n \rightarrow \pi^*$) است [۲۹]. مطابق این شکل پس از عامل‌داری اکسیدگرافن و نانولوله‌های کربنی به‌وسیله گروه‌های اکسیدی شدت شانه قابل مشاهده در طول موج حدود ۳۰۰ نانومتر به‌صورت قابل توجهی افزایش یافته است که مؤید موفقیت‌آمیز بودن افزایش درجه اکسایش این نمونه‌ها پس از قرارگیری در محیط پلاسماست.



شکل ۵. نتایج آزمون UV-Vis مربوط به نمونه‌های (a) اکسیدگرافن، (b) نانولوله‌های کربنی، (c) نانومگنتیت و (d) نانو آلومینا قبل و بعد از قرار گیری در محیط پلاسما (نمودارهای مربوط به بعد از فرایند در گونه‌های فلزی برای تمایز بهتر بالای نمونه قبل از فرایند رسم شده است).

Figure 5. UV-Vis spectra of (a) graphene oxide, (b) carbon nanotubes, (c) nanomagnetite, and (d) nanoalumina, before and after the process (the diagrams of the metal-based samples were drawn above each other to better show the differences).



شکل ۶. نتایج آزمون پتانسیل زتا مربوط به نمونه‌های (a) نانومگنتیت، (b) نانوالومینا، (c) اکسیدگرافن و (d) نانولوله‌های کربنی قبل و بعد از قرار گیری در محیط پلاسما.

Figure 6. Zeta potential results of (a) graphene oxide, (b) carbon nanotubes, (c) nanomagnetite, and (d) nanoalumina, before and after the process.

تجزیه مولکول‌های اکسیژن و نیتروژن به ترتیب حدود ۴ و ۷/۳۸ الکترون ولت گزارش شده است [۳۶ و ۳۷]. بنابراین مقدار انرژی مورد نیاز برای خارج کردن یک مول الکترون از یک مول اکسیژن تقریباً نصف مقدار انرژی‌ای است که برای خروج یک مول الکترون از یک مول نیتروژن نیاز است. از طرف دیگر انرژی- الکترون تولیدشده در روش تخلیه سد دی‌الکتریکی به‌طور میانگین برابر ۵ الکترون ولت است [۳۸]. بنابراین قابل انتظار است که در تخلیه سد

۲-۳ سازوکار عامل‌دار شدن

فضای پلاسما شامل مولکول‌های برانگیخته، یون‌ها، الکترون‌ها و رادیکال‌هاست؛ با وجود پاره‌ای مجهولات در زمینه چستی طبیعت گونه‌های برانگیخته در گازهای تخلیه الکتریکی‌شده؛ اما در این موارد اطلاعات ارزشمندی نیز به‌دست آمده است. انرژی تفکیک مولکول‌های اکسیژن و نیتروژن به ترتیب برابر با ۴۹۴ و ۹۱۴ کیلوژول بر مول است [۳۵]. به عبارت دیگر، انرژی مورد نیاز برای

پروتون‌زدایی شوند، بار منفی ایجادشده بر روی سطح این نانوصفحات اکسیدگرافن باعث به‌وجود آمدن نیروی الکترواستاتیکی بین نانوصفحات می‌شود و آن‌ها را از یکدیگر دور می‌کند. این پخش‌شوندگی بیشتر نانوصفحات در محیط‌های آبی باعث بهبود کارکرد این نانوصفحات برای کاربردهای مختلف خواهد شد.

۴. نتیجه‌گیری کلی

در این تحقیق به بررسی امکان افزایش درجه اکسایش نانوذرات پایه کربنی و پایه‌فلزی با روش پلاسمای تخلیه بار سد دی‌الکترونیک (DBD) پرداخته شد. مطابق نتایج حاصل از آزمون FE-SEM و EDS، اعمال پلاسما با وجود افزایش درجه اکسایش در نمونه‌های پایه کربنی (نانوذرات اکسیدگرافن و نانولوله‌های کربنی) اما تغییری در ریخت‌شناسی سطح به‌وجود نیاورده و بر خلاف روش‌های شیمیایی باعث تخریب قابل توجه سطح این نانوذرات نشده است. افزایش درجه اکسایش در این دو نمونه با آزمون FT-IR و همچنین آزمون UV-Vis نیز به اثبات رسید و افزایش غلظت پیوندهای C-O در این نمونه‌ها به روشنی مشاهده شد. این در حالی است که نتایج آزمون‌های آزمایشگاهی نشان داد که در نانوذرات بر پایه فلز (نانومگنتیت و نانوالومینا) اعمال فرایند پلاسما نه تنها باعث افزایش درجه اکسایش این نمونه‌ها نشده است؛ بلکه این فرایند آلودگی‌های سطحی این نانوذرات را نیز افزایش داده است. هم‌چنین بهبود پخش‌شوندگی نانوذرات در محیط آبی با آزمون پتانسیل زتا بررسی شد و بهبود چشمگیر پخش‌شوندگی گونه‌های پایه کربنی به اثبات رسید. بنابراین توصیه می‌شود که چنانچه افزایش درجه اکسایش نانوذرات مد نظر است، از روش اکسایش به‌روش DBD صرفاً در مواد پایه کربنی استفاده شود.

مراجع

- [1] Dombrowski, P. M., Kakarla, P., Caldicott, W., Chin, Y., Sadeghi, V., Bogdan, D., Barajas-Rodriguez, F., Chiang, S. Y. D., "Technology review and evaluation of different chemical oxidation conditions on treatability of PFAS", *Remediation Journal*, 28, pp. 135-150, (2018).
- [2] Waclawek, S., Silvestri, D., Hrabák, P., Padil, V. V. T., Torres-Mendieta, R., Waclawek, M., Černík, M., Dionysiou, D. D., "Chemical oxidation and reduction of hexachlorocyclohexanes", *A review Water Research*, 162, pp. 302-319, (2019).

دی‌الکترونیک در هوا بسیاری از مولکول‌های اکسیژن و آب، تجزیه شوند. هنگامی که مولکول اکسیژن تحریک می‌شود، رادیکال‌های مختلفی مانند O ، O^- ، O_2^- ، O_3^- و O_3 تولید می‌شود. برخی واکنش‌هایی که ممکن است منجر به تولید این ذرات شود به قرار زیر است:



علاوه بر فعال کردن مولکول‌های هوا، الکترون‌های دارای انرژی بالا می‌توانند باعث تخریب سطح اکسیدگرافن شوند و پیوندهای کربن-کربن ساختار گرافنی را بشکنند. این عیوب می‌توانند مانند یک مرکز فعال با ذرات فعال تولیدشده وارد اندرکنش شود؛ در این صورت، این ذرات فعال می‌توانند به لبه‌ها و هم‌چنین این قسمت‌های آسیب‌دیده جذب شوند و پیوندهای کوالانسی با اتم‌های کربن، ایجاد و گروه‌های اکسیدشده مختلفی (CO_x) را تولید کنند. بسته به نوع رادیکال‌های اکسیژن (یک، دو یا سه اتمی) گروه‌های مختلفی مانند کربوکسیلیک اسید، هیدروکسیل، لاکتون و لاکتول بر روی سطح اکسیدگرافن تولید می‌شود. بنابراین، با توجه به این که گروه‌های کربوکسیلیک در محدوده وسیعی از pH به راحتی می‌توانند

- [3] Taylor, S., Zhang, J. F., Eccleston, W., "A review of the plasma oxidation of silicon and its applications", *Semiconductor Science and Technology*, 8, pp. 1426-1433, (1993).
- [4] Wang, J. J., Choi, K. S., Feng, L. H., Jukes, T. N., Whalley, R. D., "Recent developments in DBD plasma flow control", *Progress in Aerospace Sciences*, 62, pp. 52-78, (2013).
- [5] Kong, M. G., Kroesen, G., Morfill, G., Nosenko, T., Shimizu, T., Van Dijk, J., Zimmermann, J. L., "Plasma medicine: an introductory review", *New Journal of Physics*, 11, pp. 105-112 (2009)
- [6] Gui-Min, X., Yue, M., Guan-Jun, Z., "DBD Plasma Jet in Atmospheric", *Pressure Argon IEEE Transactions on Plasma Science*, 36, pp. 1352-1353, (2008).
- [7] Klages, C. P., Höpfner, K., Kläke, A., "Surface Functionalization at Atmospheric Pressure by DBD-Based Pulsed Plasma Polymerization", *Plasmas and Polymers*, 5, pp. 79-89, (2000).
- [8] Kuchenbecker, M., Bibinov, N., Kaemling, A., Wandke, D., Awakowicz, P., Viöl, W., "Characterization of DBD plasma source for biomedical applications", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42, pp. 412-452, (2009).
- [9] Li, J., Xiang, Q., Liu, X., Ding, T., Zhang, X., Zhai, Y., Bai, Y., "Inactivation of soybean trypsin inhibitor by dielectric-barrier discharge (DBD) plasma", *Food Chemistry*, 232, pp. 515-522, (2017).
- [10] Neretti, G., Taglioli, M., Borghi, C. A., "Experimental determination and numerical evaluation under simplifying assumptions of the ozone concentration in an atmospheric-pressure air DBD plasma", *The European Physical Journal D*, 72, pp. 113-120, (2018).
- [11] Liang, W. J., Fang, H. P., Li, J., Zheng, F., Li, J. X., Jin, Y. Q., "Performance of non-thermal DBD plasma reactor during the removal of hydrogen sulfide" *Journal of Electrostatics*, 69, pp. 206-213, (2011).
- [12] Liao, X., Liu, D., Xiang, Q., Ahn, J., Chen, S., Ye, X., Ding, T., "Inactivation mechanisms of non-thermal plasma on microbes: A review", *Food Control*, 75, pp. 83-91, (2017).
- [13] Shang, K., Li, J., Morent, R., "Hybrid electric discharge plasma technologies for water decontamination: a short review", *Plasma Science and Technology*, 21, pp. 403-420, (2019).
- [14] Zainuddin, F. A., Md Daud, N., "A Review on Dielectric Barrier Discharge (DBD) Plasma Actuator in Aeronautics Applications", *Journal of Advanced Research in Fluid* 48, pp. 125-132, (2018).
- [15] Amri, D., Nawawi, Z., Jambak, M. I., "The Comparison between types of electrodes in Dielectric Barrier Discharge (DBD) plasma for obtaining potable water: a review", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 620, pp. 219-221, (2019).
- [16] Borcia, G., Anderson, C. A., Brown, N. M. D., "The surface oxidation of selected polymers using an atmospheric pressure air dielectric barrier discharge", *Part I Applied Surface Science*, 221, pp. 203-214, (2004).
- [17] Ren, C. S., Wang, K., Nie, Q. Y., Wang, D. Z., Guo, S. H., "Surface modification of PE film by DBD plasma in air", *Applied Surface Science*, 255, pp. 3421-3425, (2008).
- [18] Louis, R., "Effects of surface morphology and treatment of iron oxide nanoparticles on the mechanical properties of an epoxy coating", *Progress in Organic Coatings*, 48, pp 123-132, (2015).
- [19] Shahmoradi, A. R., Talebibaahmanbigloo, N., Javidparvar, A. A., Bahlakeh, G., Ramezanzadeh, B., "Studying the adsorption/inhibition impact of the cellulose and lignin compounds extracted from agricultural waste on the mild steel corrosion in HCl solution", *Journal of Molecular Liquids*, 304, pp. 112-132, (2020).
- [20] Yu, Y. H., Lin, Y. Y., Lin, C. H., Chan, C. C., Huang, Y. C., "High-performance polystyrene/graphene-based nanocomposites with excellent anti-corrosion properties" *Polymer Chemistry*, 5, pp. 535-550, (2014).
- [21] Chen, L., Lu, S., Wu, S., Zhou, J., Wang, X., "Removal of radiocobalt from aqueous solutions using titanate/graphene oxide composites", *Journal of Molecular Liquids*, 209, pp. 397-403. (2015).
- [22] Fan, L., Luo, C., Sun, M., Li, X., Lu, F., Qiu, H., "Preparation of novel magnetic chitosan/graphene oxide composite as effective adsorbents toward methylene blue", *Bioresource Technology*, 114, pp. 703-706, (2012).
- [23] Harfouche, N., Gospodinova, N., Nessark, B., Perrin, F. X., "Electrodeposition of composite films of reduced graphene oxide/polyaniline in neutral aqueous solution on inert and oxidizable metal" *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 786, pp. 135-144, (2017).
- [24] Jung, M. R., Horgen, F. D., Orski, S. V., Rodriguez, C. V., Beers, K. L., Balazs, G. H., Jones, T. T., Work, T. M., Brignac, K. C., Royer, S. J., Hyrenbach, K. D., Jensen, B. A., Lynch, J. M., "Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms", *Marine Pollution Bulletin*, 127, pp. 704-716, (2018).
- [25] Hajipour, F., Asad, S., Amoozegar, M. A., Javidparvar, A. A., Tang, J., Zhong, H., Khajeh, K., "Developing a Fluorescent Hybrid Nanobiosensor Based on Quantum Dots and Azoreductase Enzyme for Methyl Red Monitoring", *Iranian Biomedical Journal*, 111, pp 12-21, (2020).

- [26] Rahman, M. M., Khan, S. B., Jamal, A., Faisal, M., Aisiri, A. M., "Iron Oxide Nanoparticles", *Nanomaterials*, 3, pp. 43-67, (2011).
- [27] Atta, A., Al-Lohedan, H., Al-Hussain, S., "Synthesis of Stabilized Myrrh-Capped Hydrocolloidal Magnetite", *Nanoparticles Molecules*, 19, pp. 11263-11278, (2014).
- [28] Toledo, R. R., Santoyo, V. R., Moncada, D., Martínez, M., "Effect of aluminum precursor on physicochemical properties of Al₂O₃ by hydrolysis / precipitation method Efecto del precursor de aluminio en las propiedades fisicoquímicas de la γ - Al₂O₃ por el método hidrólisis", *precipitación*, 10, pp. 83-99 (2018).
- [29] Dehghani, A., Bahlakeh, G., Ramezanzadeh, B., "A detailed electrochemical/theoretical exploration of the aqueous Chinese gooseberry fruit shell extract as a green and cheap corrosion inhibitor for mild steel in acidic solution", *Journal of Molecular Liquids*, 282, pp. 366-384, (2019).
- [30] Zhai, Y., Zhai, J., Wang, Y., Guo, S., Ren, W., Dong, S., "Fabrication of iron oxide core/gold shell submicrometer spheres with nanoscale surface roughness for efficient surface-enhanced Raman scattering", *Journal of Physical Chemistry C*, 113, pp. 7009-7014, (2009).
- [31] Ding, G., Xie, S., Zhu, Y., Liu, Y., Wang, L., Xu, F., "Graphene oxide wrapped Fe₃O₄@Au nanohybrid as SERS substrate for aromatic dye detection *Sensors and Actuators*", B: Chemical, 221, pp. 1084-1093, (2015).
- [32] Gangwar, J., Gupta, B. K., Tripathi, S. K., Srivastava, A. K., "Phase dependent thermal and spectroscopic responses of Al₂O₃ nanostructures with different morphogenesis", *Nanoscale*, 7, pp. 13313-13344, (2015).
- [33] Bhattacharjee S., "DLS and zeta potential – What they are and what they are not?", *Journal of Controlled Release*, 235: pp. 337-351, (2016).
- [34] Honary S., Zahir F., "Effect of Zeta Potential on the Properties of Nano-Drug Delivery Systems - A Review (Part 1)", *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 12: pp. 255-264, (2013).
- [35] Bem, D. S., Lampe-Önnerud, C. M., Olsen, H. P., Zur Loye, H. C.: *Synthesis and Structure of Two New Ternary Nitrides: FeWN₂ and MnMoN₂* *Inorganic Chemistry*, 35, pp. 581-585, (1996).
- [36] Ziletti, A., Carvalho, A., Campbell, D. K., Coker, D. F., Castro Neto, A. H., "Oxygen Defects in Phosphorene", *Physical Review Letters*, 114, pp. 485-498, (2015).
- [37] Glockler, G., "Heats of Dissociation of the N₂ Molecule and the NH Radical The", *Journal of Chemical Physics*, 16, pp. 602-604, (1948).
- [38] Van Laer, K., Bogaerts, A., "Influence of Gap Size and Dielectric Constant of the Packing Material on the Plasma Behaviour in a Packed Bed DBD Reactor A Fluid Modelling Study", *Plasma Processes and Polymers*, 14, pp. 160-179, (2017).