الکترولیز پلاسمای تخلیه الکتریکی فشار جو محلول آبی کلرید سدیم برای سنتز هیدرواکسید آهن III

رحیم رنجبری، مسعود رضوانی جلال

گروه فیزیک دانشگاه ملایر، ملایر

چکیده – در این مقاله از دستگاه الکترولیز معمولی محلول آبی کلرید سدیم با الکترودهای آهنی و نیز یک چیدمان الکترولیز پلاسمای کاتدی با آند آهنی و کاتد مسی جهت سنتز هیدرواکسید آهن (*III*) استفاده می شود. آزمایش ها نشان می دهند که آهنگ تولید هیدرواکسید آهن در الکترولیز پلاسما خیلی بیشتر از الکترولیز معمولی است. طیف سنجی جذبی *UV-Vis* از محلول نهایی به جا مانده از این دو الکترولیز این نکته را فاش می کند که غلظت یون Fe^{+3} در محلول الکترولیز پلاسما بسیار بیشتر از الکترولیز معمولی است و به همین دلیل مقدار تولید هیدروکسید آهن در آن بیشتر بوده است. از طرف دیگر، طیف جذبی محلول الکترولیز معمولی حاکی از افزایش غلظت یون کلر در آن است. این افزایش را می توان با تبدیل یون های Fe^{+3} به کمپلکس های کلریدی آهن و در نتیجه کاهش میزان تبدیل آنها به هیدروکسید آهن مرتبط دانست.

کلید واژه- پلاسما، تخلیه الکتریکی فشار جو، محلول الکترولیتی، یون آهن.

Atmospheric Pressure Electrical Discharge Plasma Electrolysis of Sodium Chloride Aqueous Solution for Synthesis of Iron (III) Hydroxide

Rahim Ranjbari, Masoud Rezvani Jalal

Department of Physics, Malayer University, Malayer

Abstract- In this paper the conventional setup for electrolysis of sodium chloride aqueous solution with iron electrodes and also a cathodic plasma electrolysis setup with iron anode and copper cathode is used to synthesize iron (III) hydroxide. Experiments show that the production rate of the iron hydroxide in plasma electrolysis is very higher than the conventional one. UV-Vis absorption spectroscopy of the final solutions leftover from the two electrolysis setups reveals the point that the concentration of the Fe^{+3} ion in the solution of plasma electrolysis is far more than that of conventional one and for this reason the production rate of the iron hydroxide is more than it. On the other hand, the absorption spectrum of the conventional electrolysis solution is representative of increase in chlorine ion in it. This increase can be related to the conversion of Fe^{+3} ions to chloride complexes of the iron and, hence, decrease in their conversion to the iron hydroxide.

Keywords: Plasma, Atmospheric-pressure electrical discharge, electrolytic solution, Iron ion.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2025-12-15]

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

۱- مقدمه

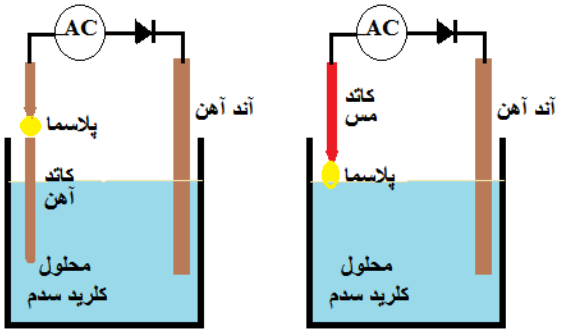
پلاسما یک محیط گازی یونیده است که شامل یون ها، الکترون ها و اتم های خنثی می باشد. بر همکنش پلاسما با محیط های دیگر مانند جامدات، مایعات و گازها می تواند نتایج جالبی در بر داشته باشد. از بین این فرایندها، اندرکنش پلاسما با محلول ها به خاطر پتانسیل بالایی که برای انجام واکنش های پلاسما-شیمیایی ایجاد می کند اخیراً مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۱]. این اهمیت آنقدر زیاد است که مسئله برهمکنش پلاسما با محلول ها و اینکه چه اتفاق های فیزیکی و شیمیایی در آن رخ می دهد به یکی از سوال های اساسی جامعه پلاسما در سال ۲۰۱۵ تبدیل شده است و هم اکنون نیز پژوهشگران بسیاری مشغول بررسی و پاسخ دهی به جنبه های مختلف این سوال هستند [۲].

از انواع پلاسماها می توان به پلاسمای حاصل از تخلیه الکتریکی در یک محیط گازی اشاره کرد. به تازگی، پژوهشگران با ایجاد تخلیه الکتریکی بین الکترود های فلزی و سطح محلول ها قادر به سنتز نانوذرات شده اند. برای مثال، شیرائی و همکارانش با استفاده از محلول های مختلفی مانند نیترات نقره، هیدروکلرید طلا، کلرید آهن و کلرید سدیم و نیز الکترود ها و گازهای متنوع توانستند نانوذرات نقره، طلا و اکسید آهن مغناطیسی تولید کنند [۳و۴]. در مقاله حاضر از یک چیدمان ساده الکترولیز پلاسما در فشار جو برای بررسی تاثیر پلاسمای کاتدی بر محلول کلرید سدیم با آند آهنی پرداخته می شود.

ساختار مقاله به این صورت است که ابتدا نحوه انجام آزمایش ذکر می شود. سپس نتایج XRD و UV-Vis ارائه می گردد و مورد بحث و بررسی قرار می گیرد. در نهایت هم نتیجه گیری آورده می شود.

۲- انجام آزمایش

برای انجام آزمایش الکترولیز پلاسما، از یک منبع تغذیه ولتاژ بالا، الکترود های آهنی و مسی و نمک کلرید سدیم استفاده شد. ابتدا یک محلول غلیظ کلرید سدیم به غلظت ۱۵ درصد وزنی در آب مقطر تهیه گردید. سپس این محلول طبق چیدمان شکل ۱-راست تحت آزمایش قرار گرفت. از یک میله آهنی (به قطر ۳ میلی متر) به عنوان آند و از یک سیم نوک تیز مسی (با قطر ۱/۵ میلی متر) که در فاصله ۱ میلی متر از سطح محلول واقع است به عنوان کاتد استفاده گردید.



شکل ۱: چیدمان آزمایش برای بررسی برهمکنش پلاسما با محلول.

با توجه به جهت دیود مشخص است که جریان الکتریکی در بیرون از محلول از سمت مس به سمت آهن می باشد و یا به عبارت دیگر الکترون ها از نوک مس به سطح محلول از طریق کانال پلاسما حرکت می کنند. ولتاژ منبع تغذیه از ۰ تا ۱۲ کیلو ولت قابل تغییر است. برای شروع آزمایش، ابتدا ولتاژ منبع به صورت اندک اندک افزایش داده می شود تا وقتی که یک تخلیه الکتریکی پایدار ایجاد شود. پلاسمای تخلیه الکتریکی تشکیل شده در حقیقت در نقش یکی از الکترودهای الکترولیز (در اینجا کاتد) ایفای نقش می کند و به همین خاطر به چنین چیدمانی الکترولیز پلاسمای کاتدی نیز گفته می شود. به محض تشکیل پلاسما ابر زرد کم رنگی از سمت آند آهنی شروع به تشکیل شدن می کند و بعد از حدود ۳۰ دقیقه کل بشر را فرا می گیرد. در محل تماس پلاسما با محلول نیز حباب های ریز گاز خارج می شود. ابر زرد رنگ در حین برهمکنش با پلاسما و نیز برهمکنش با محلول نزدیک به پلاسما کم کم به یک پودر نارنجی-قرمز تبدیل می شود و در ته بشر رسوب پیدا می کند.

برای اینکه آزمایش فوق با یک آزمایش الکترولیز معمولی با مشخصات مشابه قابل مقایسه باشد یک چیدمان دیگر به نحوی که در آن الکترود فلزی (آهن) در محلول فرو رفته باشد طبق شکل ۱-چپ طراحی شد. واضح است که در این آزمایش پلاسما هیچ نقشی در الکترولیز ندارد و فقط به خاطر اینکه شرایط از هر لحاظ (جریان، ولتاژ، شکل سیگنال و ...) با آزمایش الکترولیز پلاسما یکسان

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

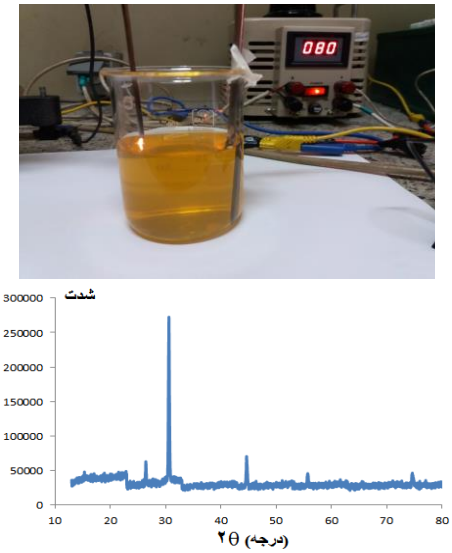
[Downloaded from www.opsi.ir on 2025-12-15]

باشد چنین آزمایشی طراحی شده است. به محض شروع آزمایش باز هم مشاهده می گردد که ابر زرد رنگی در آند آهنی تشکیل شده و در ظرف پخش می شود. آهنگ تبدیل این ابر زرد به پودر نارنجی-قرمز خیلی کمتر از مورد الکترولیز پلاسما می باشد. به مانند آزمایش قبل، در اطراف کاتد مسی نیز حباب های گاز ایجاد می شود.

در هر دو آزمایش افزودن چند قطره فنول فتالین به محلول نشان می دهد که در نزدیکی محل تماس پلاسما با محلول (الکترولیز پلاسما) و نیز محل تماس کاتد غوطه ور آهنی با محلول (الکترولیز معمولی) رنگ محلول به بنفش تغییر می کند که نشانگر بازی شدن محلول در نواحی کاتدی می باشد. از طرف دیگر واکنش های آندی نیز موجب اسیدی شدن نواحی آندی می شوند [۴]. پس، در انتهای آزمایش انتظار این است که بسته به اینکه خاصیت بازی کاتد یا خاصیت اسیدی آند کدامیک غالب تر باشند محلول نهایی بازی و یا اسیدی باشد. آزمایش ها نشان می دهند که محلول نهایی الکترولیز پلاسما دارای pH بیشتر و محلول نهایی الکترولیز معلولی دارای pH کمتر از محلول کلرید سدیم اولیه می باشد.

۲-۱- نتایج XRD

از پودر نارنجی-قرمز تشکیل شده در الکترولیز پلاسما پراش XRD گرفته شد. در شکل ۲ عکسی از ظرف آزمایش و الگوی پراش آورده شده است.

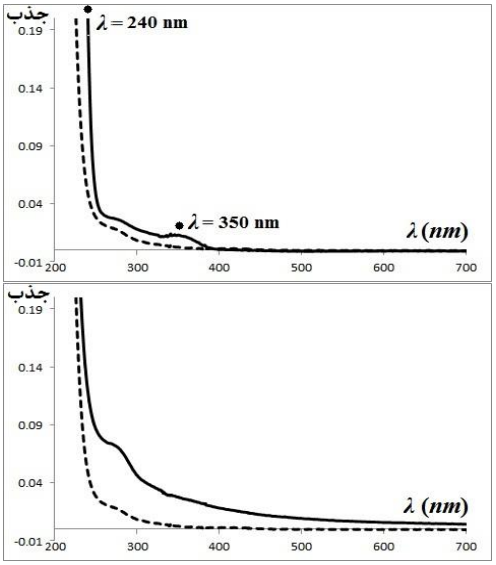


شکل ۲: تصویری از چیدمان آزمایش و ماده نارنجی-قرمز، شکل بالا، و XRD پودر به دست آمده از الکترولیز پلاسما، شکل پایین.

مقایسه این الگوی XRD با الگوهای استاندارد نشان می دهد که محصول الکترولیز پلاسما شامل هیدروکسید آهن (III) با فرمول $Fe(OH)_3$ می باشد. محصول بسیار اندک الکترولیز معمولی نیز از هر لحاظ شبیه به محصول فراوان الکترولیز پلاسما است. این پودرها جذب آهنربا نمی شوند و به همین خاطر غیرمغناطیسی می باشند. در الگوی XRD نمونه اندکی کلرید سدیم NaCl نیز دیده می شود که به خطای ناشی از جداسازی پودر از محلول کلرید سدیم بر می گردد.

۲-۲- نتایج UV-Vis

بعد از جدا کردن پودر و صاف کردن محلول هر آزمایش، از هر یک از محلول ها طیف UV-Vis گرفته شد تا تاثیر الکترولیز مربوطه بر محتوای یونی آنها به دست آید. در شکل ۳ این طیف ها نشان داده شده اند. برای سادگی مقایسه، طیف UV-Vis محلول کلرید سدیم قبل از الکترولیز نیز به صورت نقطه چین نشان داده شده است.



شکل ۲: طیف جذبی UV-Vis از محلول کلرید سدیم بعد از الکترولیز پلاسما، شکل بالا، و بعد از الکترولیز معمولی، شکل پایین. نمودار نقطه چین مربوط به طیف جذبی محلول کلرید سدیم قبل از الکترولیز می باشد.

کاملاً واضح است که محلول کلرید سدیم اولیه هیچ جذبی در بازه طیفی مورد مطالعه ندارد و در این بازه عملاً شفاف می باشد. از این رو هر نوع جذبی که به این نمودار بعد از الکترولیز افزوده شود ناشی از فرایند الکترولیز خواهد بود. البته این محلول نیز مانند اکثر مواد در طول موج های

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

[Downloaded from www.opsi.ir on 2025-12-15]

کمتر از nm ۲۵۰ دارای جذب بسیار بالا است. یک جذب ضعیف هم در nm ۲۷۰ دارد که از یون کلرید نشأت می گیرد [۵]. نمودارهای UV-Vis نشان می دهند که در محلول الکترولیز پلاسما دو قله جذبی جدید در nm ۲۴۰ و nm ۳۵۰ ظاهر شده اند. الکترولیز معمولی نیز بدون ایجاد قله جدید کل نمودار جذب را مخصوصاً در ناحیه nm ۲۷۰ بالا کشیده است. با بررسی این تغییرات می توان تاثیر پلاسما بر محلول را به دست آورد.

۳- بحث و بررسی

در هر دو نوع الکترولیز بررسی شده در فوق، اتفاقی که در آند آهنی می افتد برای هر دو یکسان است و تفاوت آنها بیشتر در ناحیه کاتدی است. همانطور که در مرجع [۴] ذکر شده است یک اتم آهن در آند آهنی با از دست دادن دو الکترون به صورت Fe^{+2} اکسید می شود و وارد محلول می گردد و به مرور کل فضای محلول را می پوشاند. در سمت کاتد نیز وارد شدن الکترون به محلول چه از طریق پلاسما (الکترولیز پلاسما) و چه میله آهنی (الکترولیز معمولی) موجب الکترولیز مولکول آب از طریق واکنش زیر و خروج گاز H_2 (به شکل حباب های فوق الذکر) از محیط و بالا رفتن pH ناحیه کاتدی می شود:

$$2H_2O + 4e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad (۱)$$

درصدی از یون های Fe^{+2} از طریق واکنش های متعددی می توانند به یون Fe^{+3} تبدیل شوند برای مثال:

$$\begin{aligned} &2Fe^{+2} + Cl_2 \rightarrow 2Fe^{+3} + 2Cl^- \\ &Fe^{+2} + {}^*OH \rightarrow Fe^{+3} + OH^- \end{aligned} \qquad (۲)$$

که اولی در ناحیه آندی و دومی در ناحیه کاتدی الکترولیز پلاسما به دلیل ایجاد رادیکال آزاد $^*OH$ قابل رخداد می باشد. رادیکال $^*OH$ در برخورد الکترون های پلاسما با مولکول آب ایجاد می شود ولی در الکترولیز معمولی که خبری از برخورد الکترونی نیست چنین رادیکالی امکان تشکیل ندارد. از آنجا که یون Fe^{+3} دارای قله های جذبی در nm ۲۴۰ و nm ۳۵۰ است از شکل ۳-بالا چنین استنباط می شود که در برهمکنش پلاسما با محلول مقادیر زیادی یون Fe^{+3} تولید شده است. از طرف دیگر عدم ظهور چنین قله هایی در شکل ۳-پایین حاکی از نبود (یا مقدار بسیار کم) یون Fe^{+3} در الکترولیز معمولی می باشد. در حقیقت همین غلظت زیاد Fe^{+3} در الکترولیز پلاسما است که باعث شده محصول نهایی آن (یعنی $Fe(OH)_3$) از طریق واکنش زیر بسیار بیشتر باشد:

$$Fe^{+3} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3 \qquad (۳)$$

بالا رفتن جذب در محدوده nm ۲۷۰ الکترولیز معمولی را می توان به زیاد شدن یون Cl^- مرتبط کرد. این یون اکثر یون های Fe^{+3} را از طریق تشکیل کمپلکس های $FeCl^{+2}$، $FeCl_2^{+1}$، $FeCl_3$ و $FeCl_4^{-1}$ به صورت آب پوشیده نگه می دارد و مانع از تشکیل $Fe(OH)_3$ از طریق واکنش (۳) می گردد و، از این رو، محصول نهایی را کاهش می دهد.

۴- نتیجه‌گیری

مقایسه الکترولیز پلاسما با الکترولیز معمولی محلول آبی کلرید سدیم نشان می دهد که محصول $Fe(OH)_3$ تولید شده در الکترولیز پلاسما بسیار بیشتر از الکترولیز معمولی است. در الکترولیز پلاسما یون Fe^{+3} بیشتری تولید می شود که علت آن را می توان به رادیکال آزاد $^*OH$ ایجاد شده در برهمکنش پلاسما با محلول بیان کرد. از طرف دیگر Fe^{+3} موجود در الکترولیز معمولی با یون های کلرید درون محلول تشکیل کمپلکس های کلریدی می دهد و به همین دلیل تولید $Fe(OH)_3$ شدیداً کاهش می یابد. می توان این گونه نتیجه گیری کرد که واکنش های پلاسما-شیمیایی در برهمکنش پلاسما با محلول تاثیر به سزایی در روند اجرای الکترولیز دارند.

مراجع

[1] 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, 131501, 2008.

[2] P. J. Bruggman et al, "Plasma-liquid interactions: a review and roadmap", Plasma Sources Sci. Technol., Vol. 25, 053002, 2016.

[3] N. Shirai et al, "Synthesis of metal nanoparticles by dual plasma electrolysis using atmospheric dc glow discharge in contact with liquid", Japanese J. App. Phys., Vol. 53, 046202, 2014.

[4] N. Shirai et al, "Synthesis of magnetic nanoparticles by atmospheric-pressure glow discharge plasma-assisted electrolysis", Japanese J. App. Phys., Vol. 56, 076201, 2017.

[5] B. H. Chai et al, "Spectroscopic Studies of Solutes in Aqueous Solution", J. Phys. Chem. A, Vol. 112 (11), pp. 2242-2247, 2008.

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

[Downloaded from www.opsi.ir on 2025-12-15]