

Plasma-liquid anodic and cathodic interfaces in an atmospheric pressure glow discharge

Fatemeh Baharlounezhad, Mohammad Ali Mohammadi*, Mohammad Sadegh Zakerhamidi

Faculty of Physics, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Received: 09.05.2022 Final revised: 03.07.2022 Accepted: 08.05.2023

Doi: [10.22055/jrmb.2023.18297](https://doi.org/10.22055/jrmb.2023.18297)

Abstract

In this paper, using a Hoffmann glass reactor as an electrolysis instrument, the mechanism of liquid phase reactions resulting from the application of a DC atmospheric pressure discharge was studied experimentally for argon, oxygen, and nitrogen gases in an aqueous solution, and the effects of electron and positive ion radiations on the liquid phase were investigated separately for plasma anodic and cathodic interfaces. Electrical conductivity (EC), total dissolved solids (TDS), the concentrations of hydrogen cations $C(H^+)$, hydroxide anions $C(OH^-)$, and oxygen gas $C(O_2)$ of water were calculated and compared in conventional electrolysis and plasma-liquid anodic and cathodic interfaces for short time $t=6\text{min}$ in periods of $\Delta t=2\text{min}$. The results show that plasma anodic and cathodic interfaces can be used as a new electrolysis method to change and control the properties of liquids. In addition, nitrogen and oxygen plasmas were observed as a factor in increasing reactions and more considerable changes in water properties than argon plasma. That was due to the presence of reactive species derived from oxygen and nitrogen feeder gases in addition to species of atmospheric gases and water vapor. Further, liquid cathode discharge was more effective than liquid anodic discharge at producing more reactive species and changing water properties.

Keywords: Plasma anodic interface, Plasma cathodic interface, Atmospheric pressure glow discharge

* Corresponding Author: mohammadidorbash@yahoo.com

رابط‌های آندی و کاتدی پلاسما-مایع در یک تخلیه تابان فشار اتمسفری

فاطمه بهارلونزاد، محمدعلی محمدی*، محمدصادق ذاکر حمیدی

دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

دریافت: ۱۴۰۱/۰۲/۱۹ ویرایش نهایی: ۱۴۰۱/۰۴/۱۲ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۲/۱۸

Doi: [10.22055/jrmb.2023.18297](https://doi.org/10.22055/jrmb.2023.18297)

چکیده

در این مقاله با به‌کارگیری یک راکتور شیشه‌ای هافمن به‌عنوان دستگاه کنترل‌شده، مکانیسم واکنش‌های فاز مایع ناشی از اعمال یک تخلیه تابان فشار اتمسفری DC برای گازهای آرگون، اکسیژن و نیتروژن در یک محلول آبی به‌طور تجربی مورد مطالعه قرار گرفت و اثرات تابش الکترونی و تابش یون مثبت بر فاز مایع به‌طور جداگانه برای رابط‌های آندی و کاتدی پلاسما بررسی شدند. در این تحقیق هدایت الکتریکی (EC)، کل جامدات محلول (TDS)، غلظت کاتیون‌های هیدروژن $C(H^+)$ ، آنیون‌های هیدروکسید $C(OH^-)$ و گاز اکسیژن $C(O_2)$ آب در کنترل‌شده معمول و رابط‌های آندی و کاتدی پلاسما-مایع در بازه‌های زمانی $\Delta t=2\text{min}$ در طول مدت زمان کوتاه $t=6\text{min}$ محاسبه و با یکدیگر مقایسه شدند. نتایج نشان می‌دهند که می‌توان از رابط‌های آندی و کاتدی پلاسما به‌عنوان روش کنترل‌شده نوین جهت تغییر و کنترل خواص مایعات بهره گرفت. علاوه بر این، پلاسماهای نیتروژن و اکسیژن در مقایسه با پلاسماهای آرگون به‌دلیل وجود گونه‌های واکنش‌پذیر حاصل از گازهای تغذیه‌کننده اکسیژن و نیتروژن علاوه بر گونه‌های ناشی از گازهای اتمسفر و بخار آب به‌عنوان عاملی بر افزایش واکنش‌ها و تغییرات چشمگیرتر خاصیت آب مشاهده شدند. همچنین تخلیه کاتد مایع در تولید گونه‌های واکنش‌پذیر و تغییر خواص آب مؤثرتر از تخلیه آند مایع بود.

کلیدواژگان: پلاسما، رابط آندی، رابط کاتدی، تخلیه تابان، الکترولیز

مقدمه

مایع موجب پیدایش حوزه‌ای جدید از زمینه تحقیقاتی رابط‌های پلاسما-مایع در طراحی‌های گوناگون می‌شود [۱-۴]. شکل‌گیری تخلیه تابان بین الکتروود فلزی و سطح مایع باعث آغاز واکنش‌های اکسایش-کاهش در محلول می‌شود. پلاسما را می‌توان نوعی فناوری اکسیداسیون پیشرفته نیز معرفی کرد که امکان تجزیه ترکیبات آلی و معدنی در آب را فراهم می‌سازد [۵]. پدیده‌های تخلیه مرتبط با الکترولیز، بیش از یک قرن پیش توسط اسلوگینوف کشف شدند و در دهه ۱۹۲۰ توسط گونترشالتز و بتز به تفصیل مورد بررسی و مطالعه قرار گرفتند [۶]. در اواسط قرن بیستم، هیکلینگ و

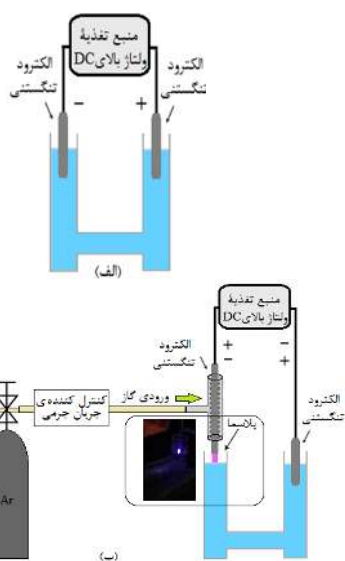
پلاسماها حاوی الکترون‌ها، یون‌های اتمی و مولکولی، رادیکال‌ها، شبه‌پایدارها و نور فرابنفش هستند. آزادسازی این گونه‌ها در محلول آبی می‌تواند با تولید یون‌ها و مولکول‌های آبی جدید، طیف وسیعی از فرآیندهای شیمیایی را در فاز مایع القاء کند. رابط پلاسما-مایع یک محیط بسیار واکنش‌پذیری است که عبور مستقیم جریان از آن منجر به انواع فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی می‌شود. پیوند گونه‌های شیمیایی متعدد و پدیده‌های فیزیکی در سطح مشترک پلاسما و

* نویسنده مسئول: mohammadidorbash@yahoo.com

نیترژن و اکسیژن محاسبه شدند و نتایج با یکدیگر و همچنین الکترولیز معمول مقایسه شدند. تولید پلاسما با استفاده از یک راکتور الکترولیز هافمن با یک الکتروود مایع صورت گرفت.

کارهای آزمایشگاهی

در الکترولیز معمول، شکل الف، هر دو الکتروود آند و کاتد در مایع غوطه‌ور هستند که با اعمال اختلاف پتانسیل بالا مابین الکتروودها، الکترولیز آغاز می‌شود. در رابطه‌های آندی و کاتدی پلاسما، شکل اب، به ترتیب الکتروود آند و کاتد بیرون از مایع، بالای سطح آن با شکافی به اندازه 2mm قرار دارند. گاز کاری از طریق لوله شیشه‌ای پیرکس T شکل، حول الکتروود بیرون از مایع با دبی 50sccm جریان می‌یابد. الکتروودها از جنس تنگستن به قطر 1.5mm به منبع تغذیه ولتاژ بالای DC متصل می‌شوند. در اثر اعمال اختلاف پتانسیل بالا، پلاسما ما بین الکتروود و سطح مایع به ترتیب توسط گاز آرگون، نیترژن و اکسیژن تشکیل می‌شود. ولتاژ اعمالی در طول کل تحقیق برابر با 8kV است.



شکل ۱. الف: الکترولیز معمول، ب: رابطه‌های آندی و کاتدی پلاسما-مایع.

همکاران با جایگزینی یکی از الکتروودهای جامد با پلاسما تشکیل شده در سطح یا داخل مایع، در زمینه الکترولیز تخلیه تابان پیشگام بودند [۷-۱۴]. ساده‌ترین نوع سیستم رابط پلاسما-مایع، تخلیه تابان فشار اتمسفری با یک الکتروود الکترولیتی است. پلاسما را می‌توان با یونیزه کردن یک گاز خنثی تولید کرد که بر این اساس تعدادی از روش‌های یونیزاسیون گاز از جمله استفاده از تخلیه گاز توسعه یافته‌اند. تخلیه گاز با اعمال یک میدان الکتریکی با دامنه کافی به حجمی از گاز ایجاد می‌شود تا با یونیزاسیون برخورد الکترونی گاز خنثی، جفت الکترون-یون تولید شود. تخلیه تابان در فشارهای بالاتر به سختی قابل دستیابی است زیرا در فشارهای بالا، چگالی جریان افزایش می‌یابد تا با رسیدن به آستانه ایجاد ناپایداری‌ها منجر به انتقال تخلیه تابان به قوس شود [۱۵]. پلاسماها و تخلیه‌های گازی در تماس با مایعات نقش مهمی را در تاریخ پردازش شیمیایی و تحقیقات علمی ایفا کردند و منجر به کشف عناصری همچون آرگون و ترکیباتی مانند ازن شدند [۱۶-۱۷]. تخلیه تابان فشار اتمسفری در تماس با مایع، ارزش کاربردی بالایی دارد و اهداف در معرض پلاسما معمولاً در داخل مایعی قرار می‌گیرند که به‌عنوان یک الکتروود استفاده می‌شود.

هدف از این تحقیق، مطالعه مکانیسم‌های احتمالی در طی تخلیه تابان بر سطح مایع، در بازه‌های زمانی $\Delta t = 2 \text{ min}$ در طول مدت زمان کوتاه $t = 6 \text{ min}$ است. از این رو غلظت^۱ کاتیون‌های هیدروژن $C(\text{H}^+)$ ، آنیون‌های هیدروکسید $C(\text{OH}^-)$ ، هدایت الکتریکی $(\text{EC})^2$ ، کل جامدات محلول^۳ (TDS) و غلظت گاز اکسیژن $C(\text{O}_2)$ در تخلیه تابان فشار اتمسفری در رابطه‌های آندی و کاتدی پلاسما برای سه گاز آرگون،

³ Total Dissolved Solids

¹ Concentration

² Electrical Conductivity

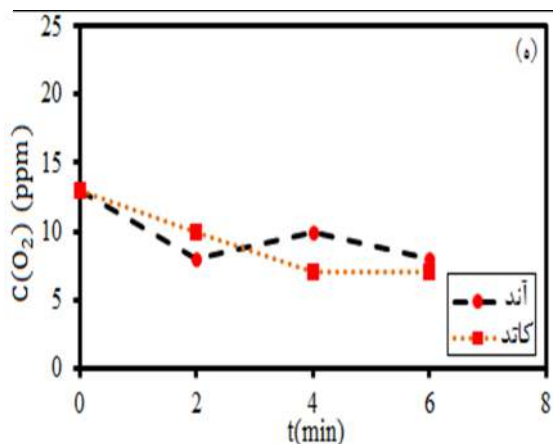
خاصیت اسیدی و بازی در رابط‌های آندی و کاتدی پلازما-مایع

در راکتور الکترولیز، سیستم الکتروشیمیایی با مصرف انرژی جهت ایجاد واکنش‌ها و مواد شیمیایی، از منبع خارجی استفاده می‌کند. در الکترولیز معمول، با اکسایش آب در سمت آند، کاتیون‌های هیدروژن H^+ ، گاز اکسیژن O_2 و الکترون و با کاهش آب در سمت کاتد، آنیون‌های هیدروکسید OH^- و گاز هیدروژن H_2 تولید می‌شوند. کاتیون‌های هیدروژن H^+ ، منجر به اسیدی و آنیون‌های هیدروکسید OH^- ، سبب قلیایی شدن آب می‌شوند [۱۸]. نتایج حاصل از تغییرات غلظت کاتیون‌های هیدروژن $C(H^+)$ ، آنیون‌های هیدروکسید $C(OH^-)$ و گاز اکسیژن $C(O_2)$ آب به صورت تابعی از زمان در شکل ۳ الف-ب و ه) و هدایت الکتریکی و کل جامدات محلول به شکل تابعی از دمای آب (T) در شکل ۳ ج-د) در الکترولیز معمول حول دو الکتروود آند و کاتد نمایش داده شده‌اند. این نتایج با مقادیر حاصل از رابط‌های آندی و کاتدی پلازما-آب در شکل‌های ۴-۸ مقایسه شدند. واکنش‌ها در رابط‌های آندی و کاتدی پلازما متفاوت از الکترولیز معمول هستند زیرا تابش یون مثبت، منفی یا الکترون به سطح مایع باعث ایجاد برخی واکنش‌ها همچون تجزیه، یونیزاسیون، انتقال بار و تبخیر می‌شود. با توجه به این نکته که pH لگاریتم منفی غلظت کاتیون‌های هیدروژن با رابط‌های معکوس با یکدیگر است غلظت کاتیون‌های هیدروژن و به دنبال آن آنیون‌های هیدروکسید در الکترولیز معمول و همچنین رابط‌های آندی و کاتدی پلازماهای آرگون، نیتروژن و اکسیژن محاسبه شدند.

اندازه‌گیری مقادیر عددی pH محلول‌ها، با pH متر رومیزی (WTW Lab-pH Meter inoLab® pH 7110) و EC، TDS و T به ترتیب با EC متر، TDS سنج و دماسنج قلمی (ezdo 7021) صورت پذیرفت. اندازه‌گیری اکسیژن با استفاده از کیت آنالیز آب شرکت واهب طی مراحل شکل ۲ انجام شد.

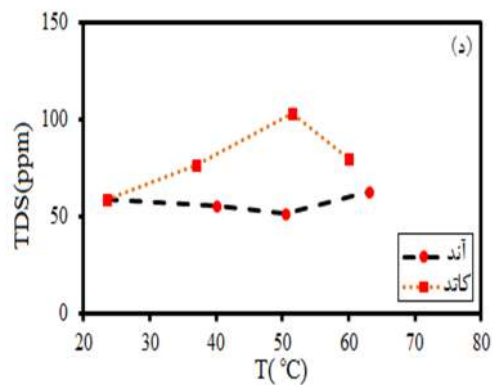
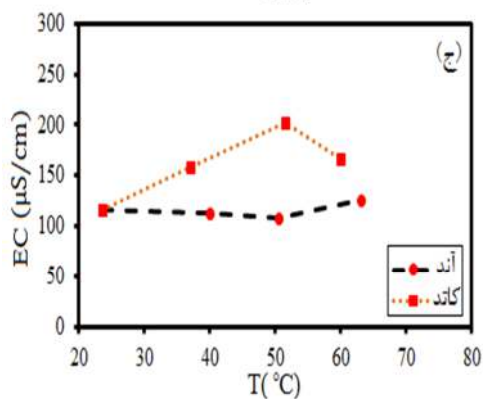
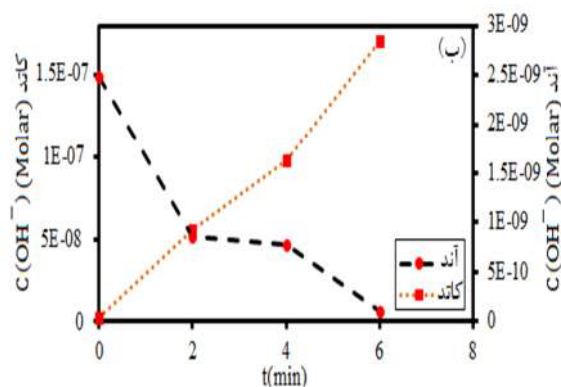
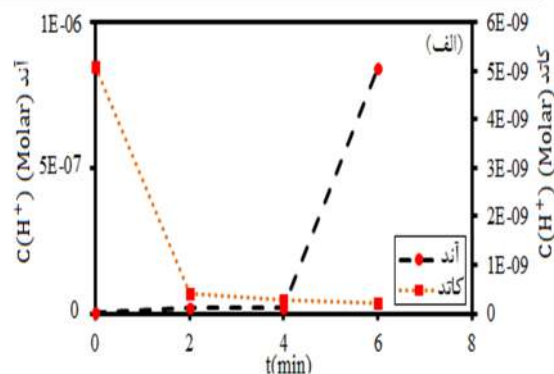


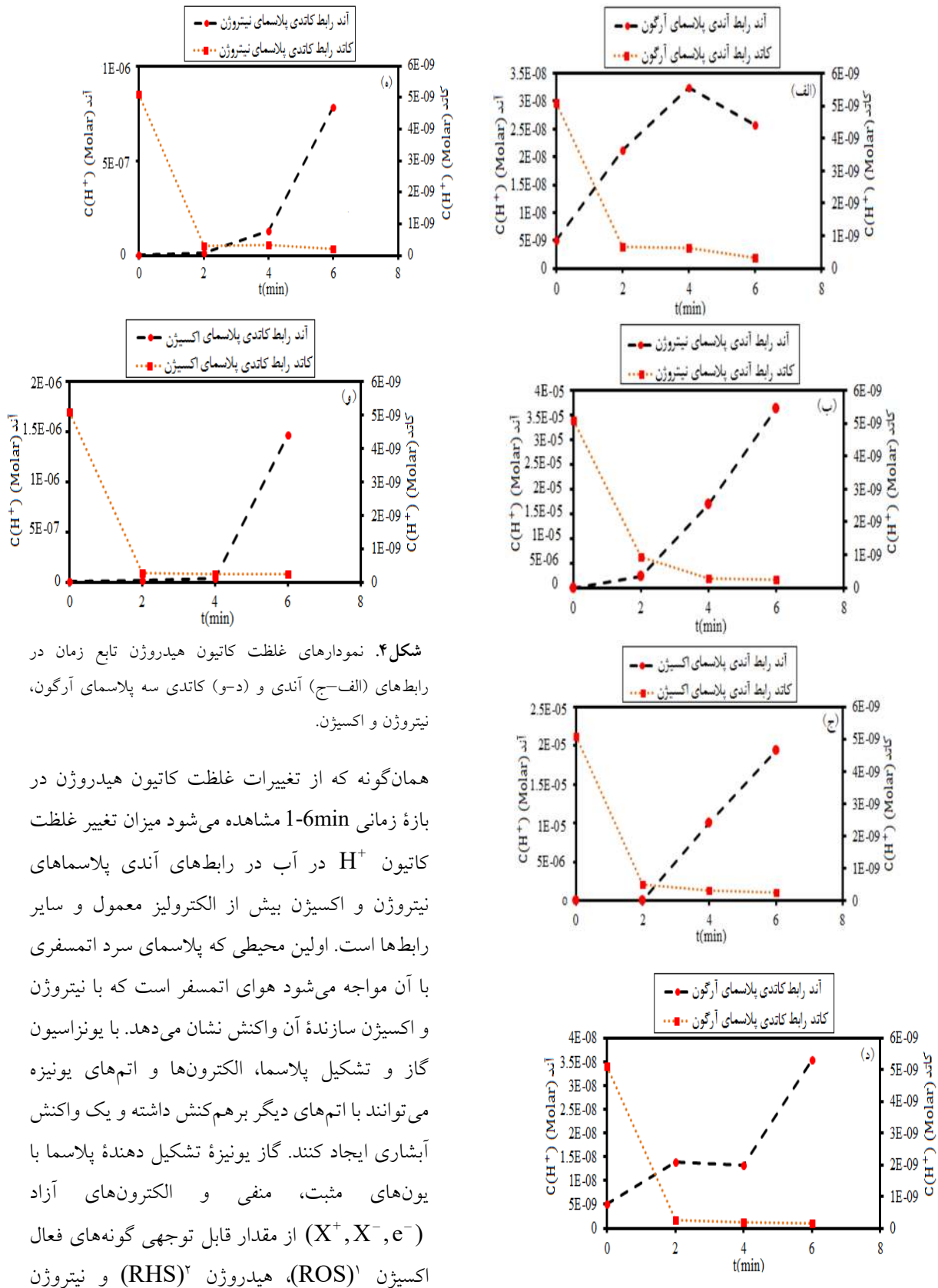
شکل ۲. مراحل اندازه‌گیری اکسیژن محلول در آب با استفاده از کیت آنالیز آب.



شکل ۳. نمودارهای الف: غلظت کاتیون هیدروژن تابع زمان، ب: غلظت آنیون هیدروکسید تابع زمان، ج: هدایت الکتریکی تابع دما، د: کل جامدات محلول تابع دما، ه: غلظت گاز اکسیژن تابع زمان، در الکترولیز معمولی.

بر طبق شکل ۴، در هر دو حالت رابطه‌های آندی و کاتدی همچون الکترولیز معمول با افزایش غلظت H^+ در سمت آنود، pH آب اسیدی و با کاهش غلظت H^+ در سمت کاتد، pH آب قلیایی شده است.





شکل ۴. نمودارهای غلظت کاتیون هیدروژن تابع زمان در رابط‌های (الف-ج) آندی و (د-و) کاتدی سه پلاسمای آرگون، نیتروژن و اکسیژن.

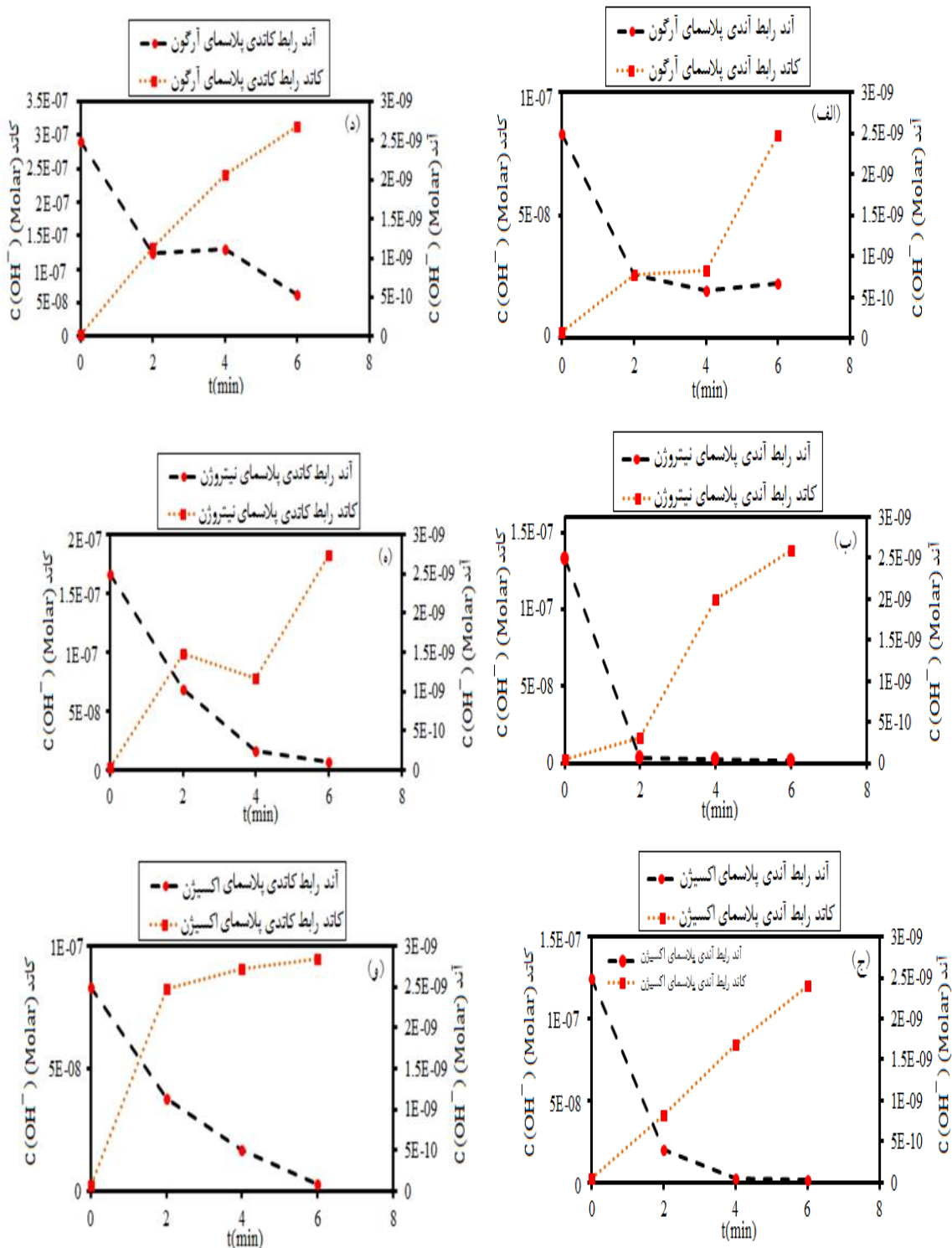
همان‌گونه که از تغییرات غلظت کاتیون هیدروژن در بازه زمانی 1-6min مشاهده می‌شود میزان تغییر غلظت کاتیون H^+ در آب در رابط‌های آندی پلاسمای نیتروژن و اکسیژن بیش از الکترولیز معمول و سایر رابط‌ها است. اولین محیطی که پلاسمای سرد اتمسفری با آن مواجه می‌شود هوای اتمسفر است که با نیتروژن و اکسیژن سازنده آن واکنش نشان می‌دهد. با یونزاسیون گاز و تشکیل پلاسمای الکترون‌ها و اتم‌های یونیزه می‌توانند با اتم‌های دیگر برهم‌کنش داشته و یک واکنش آبخاری ایجاد کنند. گاز یونیزه تشکیل دهنده پلاسمای یون‌های مثبت، منفی و الکترون‌های آزاد (X^+ , X^- , e^-) از مقدار قابل توجهی گونه‌های فعال اکسیژن^۱ (ROS)، هیدروژن^۲ (RHS) و نیتروژن

² Reactive Hydrogen Species

¹ Reactive Oxygen Species

مکانیسم موجب ایجاد یک الکترون آزاد $e^-(g)$ و یون هیدروژن $H^+(g)$ در فاز تخلیه می‌شود که در رابطه‌های آندی، مکانیسم انتشار الکترون ثانویه از یک کاتد مایع، به‌عنوان چرخه اصلاح شده هارت-انبار گسیل الکترون، تولیدی توسط تابش پرنرژی محلول‌ها توصیف شده است. این چرخه با حل دوباره $H^+(g)$ در محلول کامل می‌شود [۲۲]. علاوه بر این، تابش یون مثبت با انحلال NO_x به‌شکل مستقیم یا غیرمستقیم منجر به تولید H^+ می‌شود. تخلیه پلاسما سرد اتمسفری، یون‌های گذرای متشکل از نیتروژن و اکسیژن تولید می‌کند که در نهایت این یون‌ها به‌دلیل طول عمر کوتاه خود، به‌صورت اسیدی به نیتريت (NO_2^-) یا نیترات (NO_3^-) با طول عمر طولانی در آب تبدیل می‌شوند [۲۳]. برهم‌کنش پلاسما با آب موجب ایجاد انواع مختلفی از گونه‌های پرنرژی همچون هیدروژن پراکسید (H_2O_2) و ازن (O_3) می‌شود [۲۴]. H_2O_2 می‌تواند توسط واکنش با یون‌های NO_2^- تجزیه شود و NO_3^- تولید نماید [۲۵]. در صورتی که NO_2^- با عوامل اکسید کننده همچون H_2O_2 و O_3 هم‌زمان وجود داشته باشد، به‌راحتی به NO_3^- تبدیل می‌شود [۲۶]. در پلاسماهای نیتروژن و اکسیژن آندی در سمت آند، علاوه بر موارد ذکر شده ناشی از گازهای اتمسفر و بخار آب، گونه‌های فعال و واکنش پذیر حاصل از گاز تغذیه کننده اکسیژن و نیتروژن نیز وجود دارند که می‌توانند عاملی بر افزایش غلظت H^+ و خاصیت اسیدی در این دو مورد معرفی شوند. بر طبق شکل ۵، در هر دو حالت پلاسما آندی و کاتدی همچون الکترولیز معمول با کاهش غلظت OH^- در سمت آند، pH آب اسیدی و با افزایش غلظت OH^- در سمت کاتد، pH آب قلیایی شده است.

(RNS) از گازهای اتمسفری N_2 و O_2 و بخار آب تشکیل شده است [۱۹-۲۰]. غلظت این گونه‌ها به‌نوع گاز، مایع و شرایط تخلیه الکتریکی بستگی دارد. مایع را می‌توان با این گونه‌ها توسط تخلیه فشار اتمسفری در تماس با آن فعال کرد [۲۱]. تخلیه بالای سطح مایع که تخلیه با الکتروود مایع نیز نامیده می‌شود، آب را از طریق لایه رابط محلول آبی با گونه‌های فعال و واکنش پذیر از جمله هیدروژن، اکسیژن و نیتروژن غنی می‌سازد. انتخاب گاز تغذیه کننده، منجر به پلاسما با ویژگی‌های خاص می‌شود. در سمت آند با انتقال یون‌های مثبت از پلاسما به آب واکنش‌های اکسیداسیون رخ می‌دهد. یونیزاسیون مولکول‌های H_2O موجب تولید یون‌های H_2O^+ و H_3O^+ توسط یون‌های پرنرژی در سطح آب و برخوردهای انتقال بار می‌شود. یون‌های مثبت پرنرژی تا چند صد الکترون ولت تخلیه، که توسط میدان الکتریکی شتابدار شدند سطح محلول را در ناحیه تاریک کاتدی بمباران می‌کنند. به‌دلیل نزدیکی ناحیه افت کاتدی به‌عنوان محل بزرگترین افت پتانسیل در سراسر تخلیه تابان به مایع، انرژی یون‌ها بالا است که می‌توانند علاوه بر تبادل بار با حلال، مولکول‌های آن را یونیزه یا تجزیه سازند. این یون‌ها با انرژی کافی جهت یونیزاسیون برخوردی مولکول‌های H_2O به سطح برخورد کرده و در نتیجه واکنش‌های یونیزاسیون آغاز می‌شوند که الکترون‌های محلول (الکترون‌های هیدراته) را به‌عنوان گونه‌های میانی نزدیک سطح $e^-(aq)$ و H_2O^+ تولید می‌کنند. الکترون‌های هیدراته می‌توانند با استفاده از یک فرآیند چرخه‌ای همراه با واکنش بسیار سریع با کاتیون‌های هیدروژن H^+ و تشکیل رادیکال هیدروژنی $H^*(aq)$ محلول را ترک کنند. این رادیکال‌ها در فاز گاز $H^*(g)$ منتشر شده و در تخلیه با یونیزاسیون برخوردی الکترون یونیزه می‌شوند. این



شکل ۵. نمودارهای غلظت آنیون هیدروکسید تابع زمان در رابط‌های (الف-ج) آندی و (د-و) کاتدی سه پلاسمای آرگون، نیتروژن و اکسیژن.

همان‌گونه که از شکل ۵ مشاهده می‌شود میزان تغییر غلظت آنیون OH^- و قلیائی شدن در بازه زمانی 1-

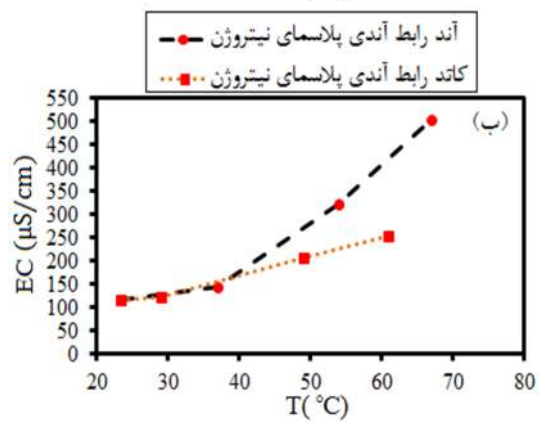
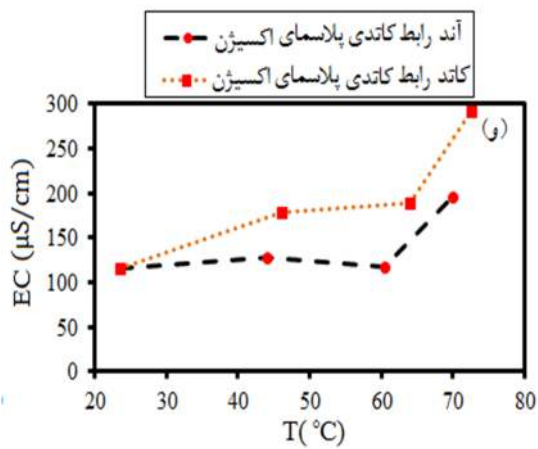
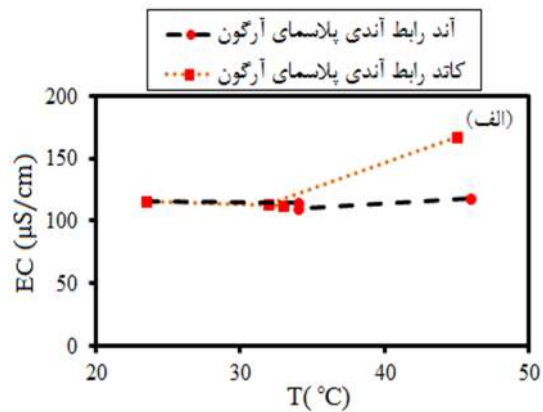
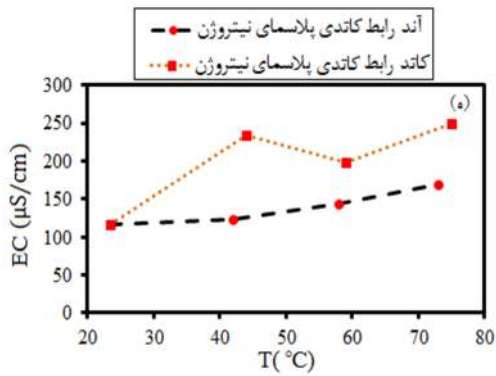
اما تا حد کمی به خودی خود یک الکترولیت است. به عبارتی، رسانایی ذاتی آب کم، اما صفر نیست [۲۹]. در آب با هدایت الکتریکی پایین چون رسانای الکتریسیته نیست، فرآیند الکترولیز به‌کندی انجام می‌شود. مطابق با شکل ۶ هدایت الکتریکی آب در مورد پلاسما گاز آرگون پس از 6min فعال‌سازی و افزایش دمای آب، همچون الکترولیز معمول تغییر کمتری مشاهده می‌شود. در سایر پلاسماها هدایت الکتریکی از مقدار اولیه $116 \mu\text{S}/\text{cm}$ افزایش قابل توجهی یافته است که نشان دهنده تولید گونه‌های فعال مختلف بیشتری حاصل از واکنش‌های بین مولکول‌های پلاسما و آب در رابط پلاسما-مایع و افزایش توانایی آب در انتقال جریان الکتریکی است [۳۰]. به عبارت دیگر در این حالت یون‌های مثبت و منفی (ROS)، (RHS) و (RNS) حاصل از برهم‌کنش گازهای اتمسفر و کاری نیتروژن و اکسیژن بالای سطح، به آب با هدایت الکتریکی پایین اعمال می‌شوند و آب حاوی حجم بالای یون‌ها، به یک محیط رسانای یونی جهت هدایت بار الکتریکی تبدیل می‌شود. در این حالت افزایش دما با گذشت زمان علاوه بر اثر گرمایش ژول موجود در الکترولیز معمول داخل آب، ناشی از گرمایش پلاسما در سطح آب نیز است. هدایت الکتریکی که اغلب به‌عنوان یک شاخص مهم از غلظت یون‌های فعال موجود در الکترولیت تعریف می‌شود در بسیاری از موارد، به‌طور مستقیم به‌کل جامدات محلول مرتبط است. بر این اساس و بر طبق شکل ۷، در تمام موارد با بالا رفتن دما، مقدار کمی TDS روند افزایشی و رابطه مستقیم تقریباً نصف مقدار EC دارد.

6min در سمت کاتد در رابطه‌های کاتدی آرگون و نیتروژن و در الکترولیز معمول بیش از پلاسماهای دیگر است. در این مورد، بر اثر تابش الکترون‌های محصول هر کدام از پلاسماهای سرد اتمسفری در سمت کاتد به‌سطح آب، تعداد قابل توجهی الکترون‌های محلول $e^-(\text{aq})$ در معرض سطح مایع قرار می‌گیرند. الکترون‌های در معرض سطح محلول، به‌عنوان الکترون‌های هیدراته تثبیت می‌شوند. این الکترون‌ها با انرژی بالا با مولکول‌های H_2O واکنش نشان داده و موجب تحریک، تجزیه و یا یونیزاسیون آنها می‌شوند. اگر گونه دیگری در آب وجود نداشته باشد الکترون‌های هیدراته محلول در آب با انرژی پایین به‌سرعت با یک $e^-(\text{aq})$ دیگر و H_2O واکنش باز ترکیب مرتبه دوم انجام داده، یون هیدروکسید $\text{OH}^-(\text{aq})$ و مولکول هیدروژن $\text{H}_2(\text{aq})$ تشکیل می‌دهند. به‌همین دلیل، اگر الکترون‌ها به‌عنوان گونه‌های واکنش‌دهنده اصلی توسط رابط کاتدی پلاسما به آب تزریق شوند، آب در این سمت تمایل به قلیایی شدن دارد [۲۷]. کاتیون‌های H^+ رسیده از سوی آند در اثر واکنش با الکترون‌های هیدراته به‌شکل اتم‌های H ، خنثی می‌شوند و غلظت OH^- با تعادل یونیزاسیون مولکول‌های آب افزایش می‌یابد. بنابراین می‌توان گفت تابش الکترون از پلاسما موجب افزایش غلظت آنیون‌های هیدروکسید می‌شود [۲۸].

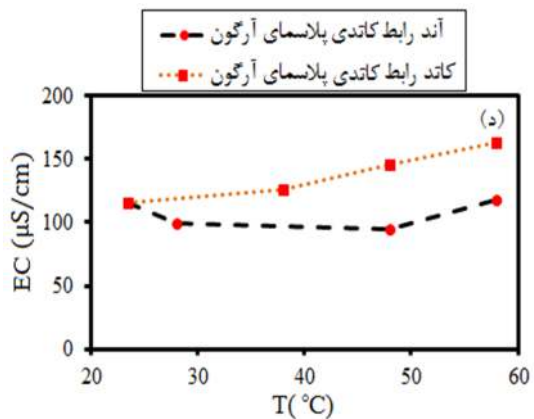
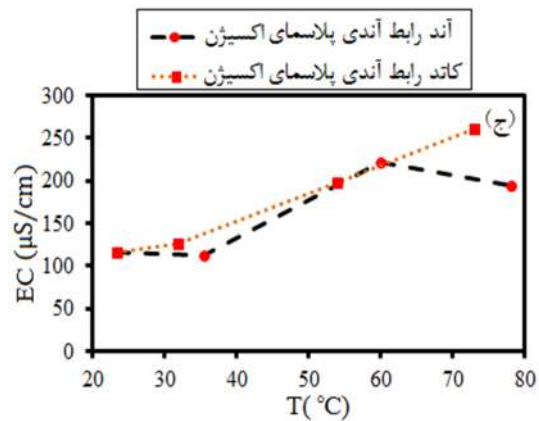
هدایت الکتریکی در رابطه‌های آندی و کاتدی

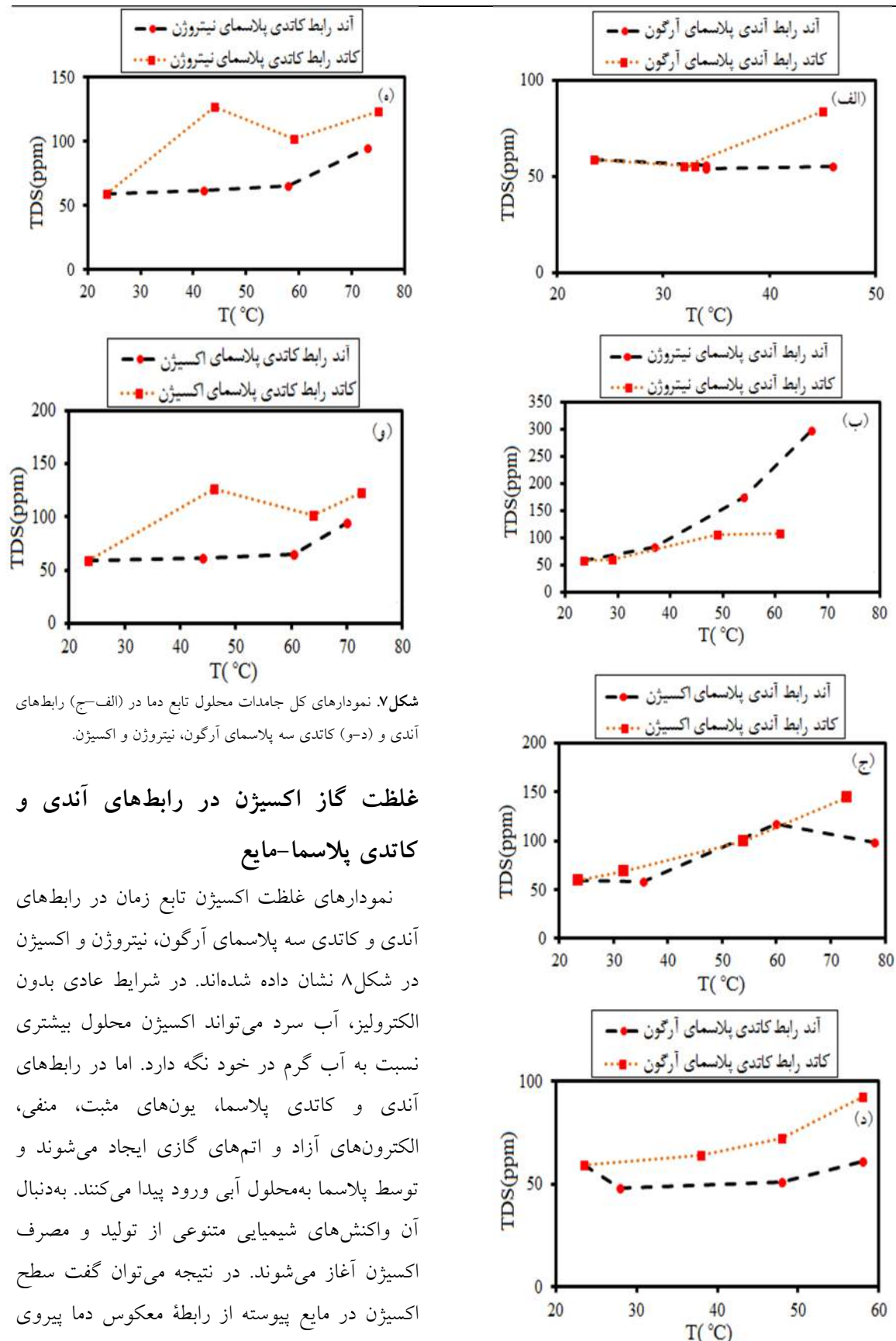
پلاسما-مایع

شکل ۶ هدایت الکتریکی آب در طی 6min فعال‌سازی توسط سه پلاسما آرگون، نیتروژن و اکسیژن را نشان می‌دهد. الکترولیت‌های مایع عموماً محلول‌های آبی اسیدها، بازها یا نمک‌ها هستند. با توجه به فرآیندی که حلالیت نامیده می‌شود، این ترکیبات به یون تجزیه می‌شوند. آب خاصیت به‌شدت قطبی دارد،



شکل ۶. نمودارهای هدایت الکتریکی تابع دما در رابط‌های (الف) - (ج) آندی و (د-و) کاتدی سه پلاسمای آرگون، نیتروژن و اکسیژن.

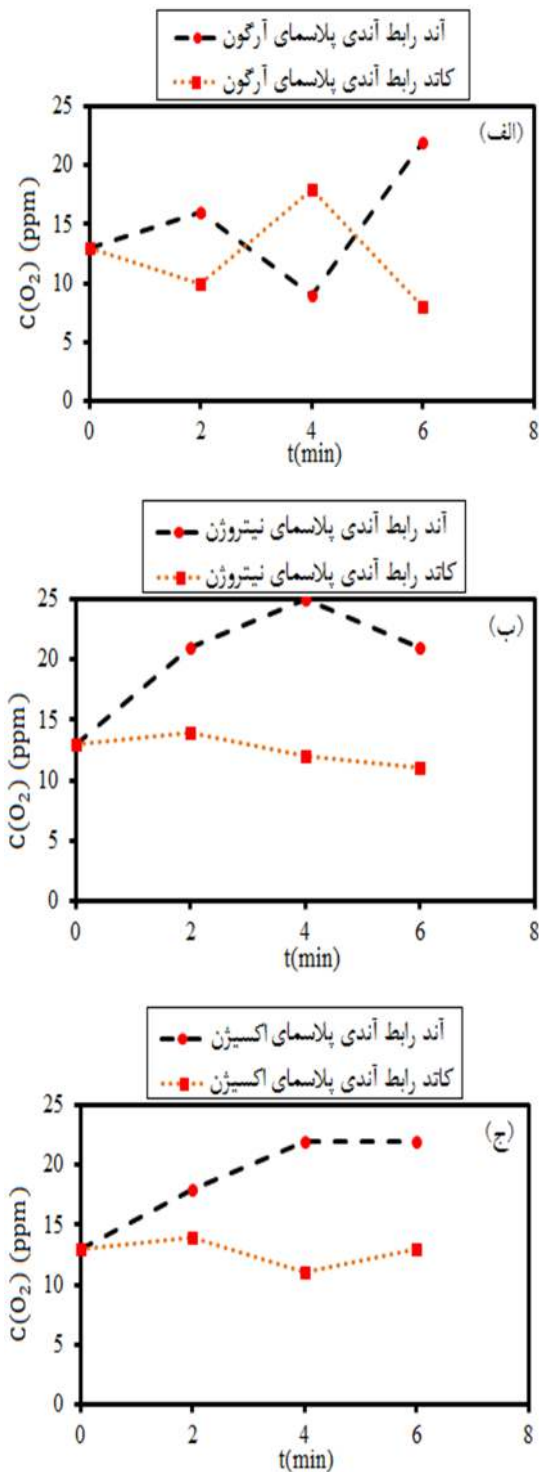




غلظت گاز اکسیژن در رابطه‌های آندی و

کاتدی پلاسما-مایع

نمودارهای غلظت اکسیژن تابع زمان در رابطه‌های آندی و کاتدی سه پلاسمای آرگون، نیتروژن و اکسیژن در شکل ۸ نشان داده شده‌اند. در شرایط عادی بدون الکترولیز، آب سرد می‌تواند اکسیژن محلول بیشتری نسبت به آب گرم در خود نگه دارد. اما در رابطه‌های آندی و کاتدی پلاسما، یون‌های مثبت، منفی، الکترون‌های آزاد و اتم‌های گازی ایجاد می‌شوند و توسط پلاسما به محلول آبی ورود پیدا می‌کنند. به دنبال آن واکنش‌های شیمیایی متنوعی از تولید و مصرف اکسیژن آغاز می‌شوند. در نتیجه می‌توان گفت سطح اکسیژن در مایع پیوسته از رابطه معکوس دما پیروی نمی‌کند. تغییرات اکسیژن در تمام موارد در دو سوی

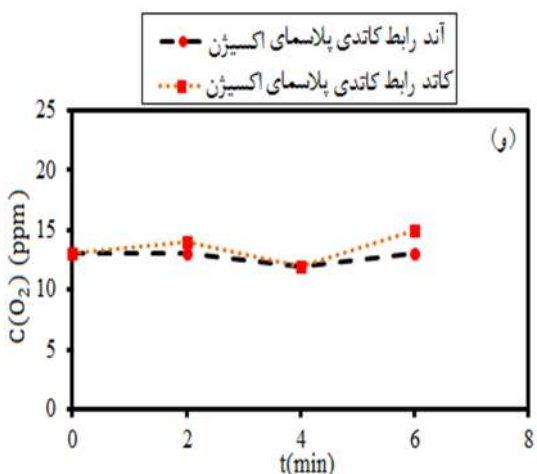
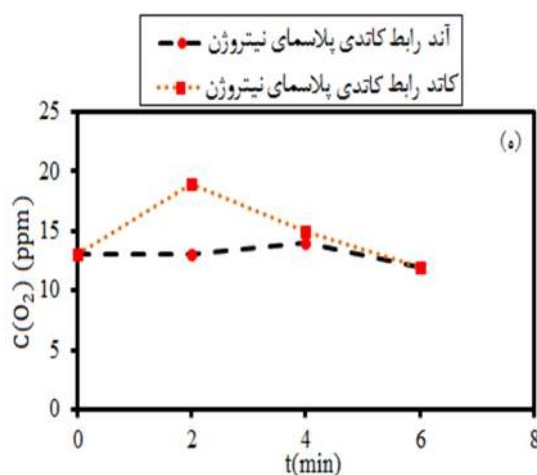
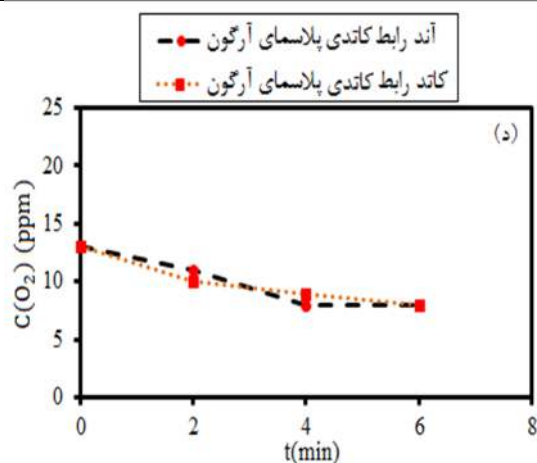


آند و کاتد معکوس یکدیگر به‌دست آمدند. با افزایش غلظت اکسیژن در یک سو، غلظت آن در سمت دیگر کاهش می‌یابد. در عملکرد رابط‌های کاتدی مشابه با الکترولیز معمول، غلظت اکسیژن در سمت آند و کاتد اختلاف کمتری از یکدیگر نسبت به حالت رابط‌های آندی دارند. با توجه به اینکه رابط آندی می‌تواند O_2 و H^+ در مجاورت الکترود مثبت تولید کند [۳۱] بیشترین تغییرات غلظت اکسیژن، در سمت آند پلاسمای آندی نیتروژن و اکسیژن با روند افزایشی نسبت به زمان و دما به‌دست آمدند. این ممکن است به‌دلیل کاهش NO_2^- با O_3 باشد که منجر به تولید O_2 و NO_3^- در مایع می‌شود [۳۲]. واکنش H_2O_2 با O_3 قادر به تولید هیدروکسیل (OH)، هیدروپروکسیل (HO_2) و O_2 بوده و واکنش HO_2 با O_3 خود نیز سبب ایجاد O_2 می‌شود [۲۶]. به‌دلیل ماهیت الکترون‌گاتیوی الکترون‌های مهارکننده O_2 در پلاسمای شار الکترون با غلظت O_2 رابطه معکوس دارد. در فاز گازی رابط‌های کاتدی، الکترون‌ها به O_2 متصل می‌شوند تا آنیون رادیکال سوپراکسید ($O_2^{\cdot-}$) را تشکیل دهند، که شار الکترون‌های پلاسمای را کاهش داده و قادر به حل شدن در مایع هستند. عدم تناسب $O_2^{\cdot-}$ در H_2O منجر به شکل‌گیری O_2 ، آنیون‌های هیدروپروکسید HO_2^- و OH^- می‌شود [۳۳]. رادیکال‌های سوپراکسید تولیدی می‌توانند از طریق الکترولیت، در سمت آند نیز حضور یابند و در حضور H^+ ، متعاقباً H_2O_2 و O_2 را تشکیل دهند [۳۴]. در رابط‌های کاتدی با گذشت زمان و گرم شدن محلول، O_2 به‌صورت گاز از محلول خارج می‌شود و به‌نظر می‌رسد میزان یا سرعت تولید آن در طی واکنش‌های مختلف در مقایسه با این آزادسازی کمتر یا ناچیز است.

می‌شوند. در این رابطه انتقال انرژی، یون‌های مثبت و الکترون‌ها و در نتیجه القای واکنش‌های الکتروشیمیایی در محلول دخیل هستند که به تجزیه مولکول‌های حلال به گونه‌های واکنش‌پذیر کمک می‌کنند و مسیر جدیدی از الکتروشیمی بر اساس واکنش‌های بین الکترون‌ها و یون‌های مثبت حاصل از پلاسما و گونه‌های واکنش‌پذیر تولیدی در مایع را ایجاد می‌نماید. با استفاده از رابطه‌های پلاسما با تنوع گازی و تولید پلاسماهای مختلف با خواص متفاوت، می‌توان از پتانسیل آنها به‌عنوان روش جدید الکترولیز و تغییر مشخصه‌های مایعات از جمله اسیدی و بازی، هدایت الکتریکی، کل جامدات محلول و اکسیژن موجود در مایعات برخوردار شد. در این تحقیق نشان داده شد که پلاسماهای نیتروژن و اکسیژن در مقایسه با پلاسماهای آرگون تغییرات بیشتری را در مایع ایجاد می‌کنند که این به دلیل یون‌های مثبت و منفی است که علاوه بر واکنش‌های انتقال بار، یونیزاسیون و تجزیه، خود قادر به سایر واکنش‌ها با گونه‌های واکنش‌پذیر حاصل در مایع هستند. علاوه بر این، تخلیه کاتد مایع در مقایسه با تخلیه آند مایع در ایجاد گونه‌های واکنش‌پذیر و تغییرات مشخصه‌های آب مؤثرتر هستند.

مرجع‌ها

- [1] P. Bruggeman, C. Leys, Non-thermal plasmas in and in contact with liquids, *Journal of Physics D: Applied Physics* **42** (2009) 053001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/5/053001>
- [2] S. Samukawa et al. The 2012 plasma roadmap, *Journal of Physics D: Applied Physics* **45** (2012) 253001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/25/253001>
- [3] D.B. Graves, The emerging role of reactive oxygen and nitrogen species in redox biology and some implications for plasma applications to medicine and



شکل ۸. نمودارهای غلظت اکسیژن تابع زمان در (الف-ج) رابطه‌های آندی و (د-و) کاتدی سه پلاسماهای آرگون، نیتروژن و اکسیژن.

بحث و نتیجه‌گیری

به‌طور خلاصه نشان دادیم که رابطه‌های آندی و کاتدی به‌عنوان شکلی از الکترولیز در نظر گرفته

- Solutions, *Journal of The Electrochemical Society* **105** (1958) 265.
<https://doi.org/10.1149/1.2428821>
- [12] A. Hickling, M.D. Ingram, Glow-discharge electrolysis, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **8** (1964) 65–81.
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(64\)80039-5](https://doi.org/10.1016/0022-0728(64)80039-5)
- [13] A. Hickling, M.D. Ingram. Contact glow-discharge electrolysis, *Transactions of the Faraday Society* **60** (1964) 783-793.
<https://doi.org/10.1039/TF9646000783>
- [14] A. Hickling, Modern Aspects of Electrochemistry No. 6, Springer, Boston, MA, (1971).
- [15] E.E. Kunhardt, Generation of large-volume, atmospheric-pressure, nonequilibrium plasmas, *IEEE Transactions on Plasma Science* **28** (2000) 189-200.
<https://doi.org/10.1109/27.842901>
- [16] L. Rayleigh, W. Ramsay. Argon, a new constituent of the atmosphere, *Proceedings of the Royal Society of London* **57** (1894) 265-287.
<https://doi.org/10.1098/rspl.1894.0149>
- [17] C.F. Schönbein, Beobachtungen über den bei der Elektrolyse des Wassers und dem Ausströmen der gewöhnlichen Elektrizität aus Spitzen sich entwickelnden Geruch. *Annalen der Physik* **126** (1840) 616-635.
<https://doi.org/10.1002/andp.18401260804>
- [18] D. Delgado, G. Hefter, M. Minakshi, Alternative Energies, Springer Berlin Heidelberg, (2013).
- [19] J. Chauvin, F. Judée, M. Yousfi, P. Vicendo, N. Merbahi, Analysis of reactive oxygen and nitrogen species generated in three liquid media by low temperature helium plasma jet, *Scientific Reports* **7** (2017) 4562.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-04650-4>
- [20] Y. Gorbanev, A. Privat-Maldonado, A. Bogaerts, Analysis of short-lived reactive biology, *Journal of Physics D: Applied Physics* **45** (2012) 263001.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/26/263001>
- [4] R. Akolkar, R.M. Sankaran, Charge transfer processes at the interface between plasmas and liquids, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, **31** (2013) 050811.
<https://doi.org/10.1116/1.4810786>
- [5] J. Foster, B.S. Sommers, S.N. Gucker, I.M. Blankson, G. Adamovsky, Perspectives on the interaction of plasmas with liquid water for water purification, *IEEE Transactions on Plasma Science* **40** (2012) 1311-1323.
<http://dx.doi.org/10.1109/TPS.2011.2180028>
- [6] A. Güntherschulze, H. Betz. Electrolytic Capacitors 2nd ed., Cram: Berlin, Germany, (1952).
- [7] R.A. Davies, A. Hickling, 686. Glow-discharge electrolysis. Part I. The anodic formation of hydrogen peroxide in inert electrolytes, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1952) 3595-3602.
<https://doi.org/10.1039/JR9520003595>
- [8] A. Hickling, J.K. Linacre, Glow-discharge electrolysis. Part II. The anodic oxidation of ferrous sulphate, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1954) 711-720. <https://doi.org/10.1039/JR9540000711>
- [9] A. Hickling, G.R. Newns, 1024. Glow-discharge electrolysis. Part IV. The formation of hydrazine in liquid ammonia, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1961) 5177-5185.
<https://doi.org/10.1039/JR9610005177>
- [10] A. Hickling, G.R. Newns, 1025. Glow-discharge electrolysis. Part V. The contact glow-discharge electrolysis of liquid ammonia, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1961) 5186-5191.
<https://doi.org/10.1039/JR9610005186>
- [11] A.R. Denaro, A. Hickling, Glow-Discharge Electrolysis in Aqueous

<https://doi.org/10.1016/j.sab.2021.106307>

[28] F. Tochikubo, N. Shirai, S. Uchida, Liquid-phase reactions induced by atmospheric pressure glow discharge with liquid electrode, *Journal of Physics Conference Series* **565** (2014) 012010. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/565/1/012010>

[29] S. Grimnes, Ø.G. Martinsen, *Bioimpedance and Bioelectricity Basics* (Third Edition), Academic Press, (2015).

[30] R. Zhou, R. Zhou, K. Prasad, Z. Fang, R. Speight, K. Bazaka, K.(K.) Ostrikov. Cold atmospheric plasma activated water as a prospective disinfectant: the crucial role of peroxy nitrite, *Green Chemistry* **20** (2018) 5276-5284. <https://doi.org/10.1039/C8GC02800A>

[31] J.H. Chaffin, S.M. Bobbio, H.I. Inyang, L. Kaanagbara, Hydrogen production by plasma electrolysis, *Journal of Energy Engineering* **132** (2006) 104-108. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9402\(2006\)132:3\(104\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9402(2006)132:3(104))

[32] Z. Machala, B. Tarabová, D. Sersenová, M. Janda, K. Hensel, Chemical and antibacterial effects of plasma activated water: correlation with gaseous and aqueous reactive oxygen and nitrogen species, plasma sources and air flow conditions, *Journal of Physics D: Applied Physics* **52** (2019) 034002. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aae807>

[33] M. Hayyan, M.A. Hashim, I.M. AlNashef, Superoxide ion: generation and chemical implications, *Chemical Reviews* **116** (2016) 3029-3085. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00407>

[34] B. Farawan, I. Darojatin, N. Saksono, Simultaneous degradation of phenol-Cr(VI) wastewater on air injection plasma electrolysis using titanium anode, *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification* **172** (2022) 108769. <https://doi.org/10.1016/j.ccep.2021.108769>

species in plasma-air-water systems: The dos and the do nots, *Analytical Chemistry* **90** (2018) 13151-13158. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b03336>

[21] P. Lu, D. Boehm, P. Bourke, P.J. Cullen, Achieving reactive species specificity within plasma-activated water through selective generation using air spark and glow discharges, *Plasma Processes and Polymers* **14** (2017) 1600207. <https://doi.org/10.1002/ppap.201600207>

[22] P. Mezei, T. Cserfalvi, Electrolyte cathode atmospheric glow discharges for direct solution analysis, *Applied Spectroscopy Reviews* **42** (2007) 573-604. <https://doi.org/10.1080/05704920701624451>

[23] D.W. Kim, B. Lee, D.W. Park, Anodizing behavior of copper by plasma electrolysis in deionized water as a sole electrolyte, *Journal of The Electrochemical Society* **166** (2019) C3200-C3206. <http://dx.doi.org/10.1149/2.0241911jes>

[24] P.J. Bruggeman, et al, Plasma-liquid interactions: a review and roadmap, *Plasma Sources Science and Technology* **25** (2016) 053002. <http://dx.doi.org/10.1088/0963-0252/25/5/053002>

[25] J. Patel, M.J. Keshvani, Study of plasma-water interactions: effect of plasma electrons and production of hydrogen peroxide, *Russian Journal of Physical Chemistry A* **95** (2021) 2691-2698.

[26] R. Zhou, et al, Plasma activated water (PAW): generation, origin of reactive species and biological applications, *Journal of Physics D: Applied Physics* **53** (2020) 303001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab81cf>

[27] D.T. Elg, H.E. Delgado, D.C. Martin, R.M. Sankaran, P. Rumbach, D.M. Bartels, D.B. Go, Recent advances in understanding the role of solvated electrons at the plasma-liquid interface of solution-based gas discharges, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **186** (2021) 106307.