

سنتز نانو ذرات اکسید روی توسط هیدروژل پایه آلژینات و بهینه سازی تولید آن با

روش تاگوچی

امیر بهرامی*^۱، ساناز نظری^۲، شهرام برزگر^۳

۱-دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز، اهواز، ایران

۲-دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد دزفول، دزفول، ایران

۳-دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی جندی شاپور، دزفول، ایران

تاریخ دریافت: ۹۰/۸/۴

تاریخ پذیرش: ۹۰/۱۱/۳

چکیده:

روش تاگوچی، به عنوان یکی از قدرتمندترین ابزار طراحی آزمایش، در سنتز نانو ذرات اکسید روی استفاده شد. در این روش از جدول استاندارد نه تائی آرایه های متعامد با چهار متغیر در سه سطح استفاده شد. در سنتز نانو ذرات اکسید روی، مقدار استات روی، دمای واکنش، زمان واکنش و نسبت منومرها به عنوان متغیرهای تاثیرگذار در نظر گرفته شدند. بعد از تجزیه تحلیل با واریانس، کمترین اندازه ذره برای محصول نهائی با استفاده از روش سنتز بهینه ۳۰ نانومتر بدست آمد. نانو ذرات اکسید روی سنتز شده با پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ پویش الکترونی شناسایی و تعیین اندازه شد.

کلمات کلیدی: طراحی آزمایش، تاگوچی، نانوذرات اکسید روی، تجزیه گرمایی

مقدمه:

نانوذرات طبقه ای از مواد هستند که خواص آنها با حالت توده تفاوت زیادی داشته و کاربرد های مختلفی در صنایع مختلف مانند الکترونیک، مغناطیس، اپتوالکترونیک، پزشکی، دارورسانی، محصولات بهداشتی و آرایشی، تولید انرژی، زیست محیطی و کاتالیست ها پیدا کرده اند. بدلیل پتانسیل های موجود در زمینه نانو تکنولوژی، در سال های اخیر محققین تلاش گسترده ای در توسعه این زمینه داشتند.

سنتز نانو ذرات اکسید روی توسط هیدروژل پایه آلژینات ...

اکسید روی بدلیل خواص منحصر بفردی که دارد کاربرد وسیعی در باتری های خورشیدی، نیمه هادی ها، لومینسانس ها، وسایل الکتریکی، سنسورهای گاز و مواد شیمیایی، پوشش دهنده ها، میکرو لیزر ها، مواد حافظه دار و پزشکی داشته است.^۱ تا کنون روش های متعددی مانند سل-ژل، هیدروترمال، سولوترومال وغیره برای سنتز نانو ذرات با اندازه ذرات و مورفولوژی متفاوت استفاده شده است. در بیشتر این روش ها نانوذرات تجمع پیدا می کنند لذا برای دستیابی به توزیع یکنواخت نانوذرات بدون تجمع از عوامل پوشاننده در هنگام سنتز استفاده می کنند، بنابراین انتخاب عامل پوشاننده توجه ویژه ای می طلبد. در این مقاله از پلی ساکارید آلژینات پیوند شده با آکرلیک اسید و آکریل آمید به عنوان عامل پوشاننده ارزان قیمت و در دسترس استفاده شد.

روش تاگوچی^۲ از روشهای قدرتمند طراحی آزمایش می باشد که توسط تاگوچی توسعه داده شد. این روش، روشی ساده، موثر و اسلوب مند برای بهینه کردن روش تولید، کیفیت تولید و هزینه تولید می باشد. انتخاب فاکتورهای تولید مرحله کلیدی در روش تاگوچی برای رسیدن به کیفیت بالا بدون افزایش هزینه می باشد. در ضمن نتایج ارزیابی شده به آسانی توسط محققین دیگر قابل استفاده می باشد. از دیگر مزیت های این روش می توان به قابلیت انجام موازی آزمایش ها اشاره کرد.^{۳،۵}

مفاهیم اصلی طراحی آزمایش با روش تاگوچی بصورت زیر می باشد.

- (۱) فاکتورها: متغیرهای مورد مطالعه جواب های آزمایش را تحت تاثیر قرار می دهد. این فاکتورها می تواند کیفی یا کمی باشد. مقدار منومرها، دمای آزمایش، غلظت آغازگر و امثال آن از فاکتورهای کمی سنتز و منابع مختلف مواد و مطالعه متدولوژی از فاکتورهای کیفی می باشد.
- (۲) سطح: مقادیر فاکتورهای مورد مطالعه به عنوان سطوح فاکتورها در نظر گرفته می شود. به عنوان مثال اگر برای فاکتور دما مقادیر ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ در نظر گرفته شود، ما فاکتوری در چهار سطح خواهیم داشت.
- (۳) آرایه های متعامد: طراحی آزمایش ها از مجموعه آرایه های متعامد تشکیل شده است برای مثال، آرایه L9 برای چهار فاکتور در سه سطح استفاده می شود (جدول ۱)، و آرایه L32 برای شش فاکتور در ۴ سطح استفاده می شود.
- (۴) شرایط بهینه: شرایط بهینه در سه حالت طبقه بندی می شود.
 - الف) بالاترین مقدار بهترین مقدار است، مانند جذب آب در هیدروژل ها.
 - ب) کمترین مقدار بهترین مقدار است، مانند محصولات جانبی در تولید سموم کشاورزی.
 - ج) بهترین مقدار، نزدیک ترین آن به مقدار مورد نظر محقق است، مانند زمانی که سیستم تحت کنترل است.
 بعد از انجام آزمایش، بر طبق آرایه های متعامد، آنالیز انجام می شود، این آنالیز به منظور دست یابی به یکی از اهداف زیر می باشد.

- ۱- تعیین شرایط بهینه برای رسیدن به مقدار بهینه
- ۲- تعیین مقدار مشارکت هر فاکتور
- ۳- پیش بینی پاسخ در شرایط بهینه

بنابراین در این تحقیق، از روش ساده سریع و کم هزینه تاگوچی برای رسیدن به نانو ذرات اکسید روی استفاده شد.

جدول ۱: طرح آزمایش های آرایه متعامد L9 در روش بهینه سازی تاگوچی

شماره آزمایش	فاکتورها و سطح آنها			
	A	B	C	D
۱	۱	۱	۱	۱
۲	۱	۲	۲	۲
۳	۱	۳	۳	۳
۴	۲	۱	۲	۳
۵	۲	۲	۳	۱
۶	۲	۳	۱	۲
۷	۳	۱	۳	۲
۸	۳	۲	۱	۳
۹	۳	۳	۲	۱

آزمایشات:

مواد و روش ها

آلژینات (alg) ، آکرلیک اسید (AA) و آکریل آمید (AAM) از شرکت مرک و متیلن بیس آکریل آمید (MBA) از

شرکت فلوکا تهیه شدند.

طراحی آزمایش ها

انتخاب آرایه های متعامد و تعیین فاکتورها:

جداول استاندارد دی که به عنوان آرایه های متعامد شناخته شده برای طراحی آزمایش های روش تاگوچی بکار می رود. آرایه متعامد با چهار فاکتور در سه سطح در جدول ۱ نشان داده شده که با نماد L9 مشخص شده است. هر ردیف در آرایه معرف شرایط انجام واکنش می باشد که با اعداد مشخص شده. هر ستون در بردارنده سه سطح برای هر فاکتور می باشد. از بسته نرم افزاری qualitek-4 برای انتخاب آرایه های متعامد، شرایط بهینه و میزان مشارکت هر فاکتور استفاده شد.^۶

انتخاب فاکتورها و سطح آنها

متغیرهای واکنش، دما (T)، زمان واکنش (t)، نسبت منومر و غلظت استات روی که فاکتورهای عمومی در سنتز اکسید روی می باشد و سطح آنها طبق جدول ۲ انتخاب شدند.

جدول ۲: فاکتورهای آزمایش و سطح آنها

فاکتورهای آزمایش	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
نسبت منومر ها (AA/AAm)	Full AA (4g)	1	Full AAm(4g)
Zn(OAc) ₂ (g)	۱	۱/۵	۲
T(°C)	۴۰۰	۶۰۰	۸۰۰
Time (h)	۵	۷	۹

تهیه هیدروژل به عنوان عامل پوشاننده توسط پلیمریزاسیون رادیکال آزاد

۰/۵ گرم آلژینات را در ۳۵ میلی لیتر آب مقطر گاز زدایی شده حل می کنیم. راکتور سه دهانه را در حمام آب قرار داده و ۰/۰۵ گرم آغازگر پتاسیم پرسولفات را به محلول آلژینات اضافه می کنیم و اجازه می دهیم به مدت ۱۰ دقیقه بهم زده شود. سپس مقدار وزن شده از منومرهای AA، AAm و MBA (۰/۰۵ گرم در ۵ میلی لیتر) به محلول فوق اضافه می شود. بعد از اضافه کردن منومرها مخلوط به مدت ۱ ساعت با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه بهم زده می شود. سپس ژل حاصل تا دمای محیط سرد شده و با اضافه کردن محلول قلیایی سود تا pH=7 خنثی می شود. سپس ژل حاصل توسط ۵۰۰ میلی لیتر اتانول آب زدایی شده و در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد تا رسیدن به وزن ثابت خشک می شود.

اندازه گیری میزان تورم در محلول استات روی

یک عدد چای صاف کن شامل ۰/۱ گرم پودر هیدروژل در محلول 2000 ppm استات روی شناور کرده و اجازه می دهیم تا بمدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق متورم شود. سپس چای صاف کن را از محلول بیرون آورده و بمدت ۱۵ دقیقه آویزان نگه می داریم تا محلول اضافی آن بچکد. تورم تعادلی (ES) از رابطه زیر محاسبه می شود.

$$ES \left(\frac{g}{g} \right) = (W_s - W_d) / W_d \quad (1)$$

که W_s و W_d به ترتیب وزن هیدروژل متورم و خشک می باشد.

اندازه گیری جذب یون فلزی

محلول استات روی با غلظت 2000 ppm تهیه شده و پودر هیدروژل (۰/۱ گرم) به محلول اضافه شده و به مدت ۴۸ ساعت بهم زده می شود و بعد از صاف کردن هیدروژل حاوی یون های فلزی، ۵ میلی لیتر از محلول زیر صافی جهت تعیین غلظت یون جذب نشده با پیپت برداشته می شود.

سنتر نانوذرات اکسید روی با استفاده از روش تجزیه گرمایی هیدروژل

روش عمومی بصورت زیر است: استات روی (۰/۲ گرم) و پلی ساکارید آلژینات اصلاح شده در ۱۰۰ میلی لیتر آب در دمای اتاق به مدت ۴۸ ساعت بهم زده شده سپس صاف شده و بعد از فریزدراینگ پودر سفید رنگی بدست می آید که در دمای ۴۰۰ درجه به مدت ۵ ساعت قرار داده می شود. سپس محصول با آب و هگزان شسته می شود.

نتایج و بحث:

مکانیسم تشکیل هیدروژل

آغازگر پرسولفات تحت اثر گرما تجزیه شده و تولید رادیکال آنیون سولفات می کند. این رادیکال یک هیدروژن از گروه هیدروکسیل بدنه پلی ساکارید کننده و رادیکال آلوکوسی را ایجاد می کند. بنابراین سیستم ردآکس پرسولفات-ساکارید محل های فعالی برای شروع واکنش پلیمریزاسیون منومر آکرلیک اسید و آکریل آمید بر بستر پلی ساکارید را بوجود می آورد که منجر به ایجاد پلیمر پیوند زده شده می شود و چون معرف شبکه ساز مانند متیلن بیس آکریل آمید در محیط حضور دارد پلیمر حاصل ساختار شبکه ای خواهد داشت.

جذب یون روی

گروه های هیدروکسیل آلژینات و کربوکسیلات زنجیرهای پیوند زده شده مسئول جذب یون های فلزی می باشد. اندازه گیری توسط دستگاه جذب اتمی نشان می دهد که ظرفیت جذب یون فلزی روی توسط پلیمر اصلاح شده $0/8 \text{ mmol/g}$ می باشد.

بهینه سازی سنتز نانوذرات اکسید روی

بعد از تشخیص متغیرهای موثر در واکنش، بر پایه تجربیات گذشته در سنتز نانو ذرات، سطوح فاکتورها تعیین (جدول ۲) و آرایه متعامد متناسب با چهار فاکتور در سه سطح انتخاب شد. روش انجام واکنش ها در جدول ۳ آورده شده است، ۹ نمونه از نانوذرات اکسید روی توسط واکنش های پیشنهاد شده توسط روش تاگوچی سنتز شده و نتایج آن در جدول ۴ آورده شد.

شرایط بهینه و مشارکت هر فاکتورها (جدول ۵) و برهمکنش بین فاکتورها (جدول ۶) با آنالیز ANOVA بدست آمد. بر طبق محاسبات انجام شده با نرم افزار 4 Qualitek شرایط بهینه در جدول ۵ نشان داده شده، که اشاره می کند برای رسیدن به نانوذره ای با اندازه ۱۷ نانومتر دمای انجام واکنش ۴۰۰ درجه سانتی گراد، غلظت شبکه ساز ۰/۰۰۳ مول بر لیتر، آغازگر ۰/۰۰۳ مول بر لیتر، آکریل آمید ۴ گرم، زمان ۵ ساعت و استات روی ۱ گرم باید باشد.

جدول ۳: روش انجام آزمایش بر طبق، آرایه متعامد (L9)

شماره آزمایش	فاکتور و سطح آنها			
	AA/AAm(g/g)	Zn(OAc) ₂ (g)	T(°C)	Time (h)
۱	Full AAm (4g)	۱	۴۰۰	۵
۲	Full AAm (4g)	۱/۵	۶۰۰	۷
۳	Full AAm (4g)	۲	۸۰۰	۹
۴	۱	۱	۶۰۰	۹
۵	۱	۱/۵	۸۰۰	۴
۶	۱	۲	۴۰۰	۷
۷	Full AA (4g)	۱	۸۰۰	۷
۸	Full AA (4g)	۱/۵	۴۰۰	۹
۹	Full AA (4g)	۲	۶۰۰	۵

جدول ۴: نتایج اندازه ذرات اکسید روی سنتز شده

شماره آزمایش	اندازه نانو ذرات اکسید روی		
	Result 1	Result 2	Result 3
۱	۱۵	۱۷	۱۵
۲	۳۸	۳۸	۳۲
۳	۴۶	۵۳	۴۲
۴	۶۰	۵۳	۳۸
۵	۵۲	۵۳	۴۲
۶	۴۲	۷۰	۳۸
۷	۱۰۵	۴۷	۴۱
۸	۵۲	۴۷	۴۲
۹	۲۸	۵۸	۳۲

جدول ۵: شرایط بهینه و میزان مشارکت فاکتورها

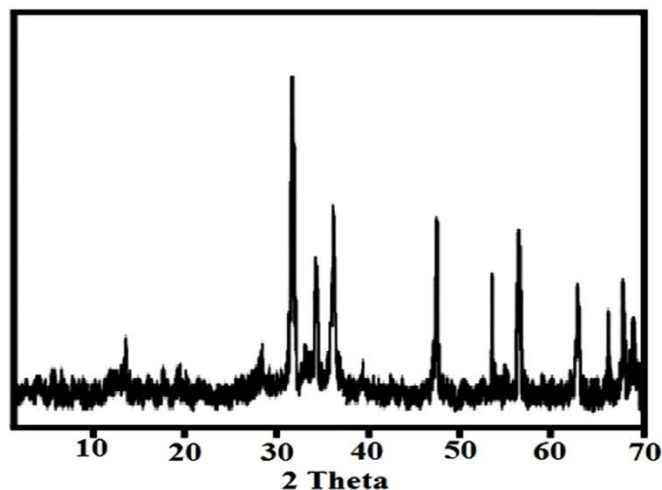
فاکتور	سطح	شرایط بهینه	میزان مشارکت هر فاکتور (%)
نسبت منومر ها (AA/AAm)	۱	Full AAm (4g)	۴۳
Zn(OAc) ₂ (g)	۱	۱	۳
T(°C)	۱	۴۰۰	۲۷
Time (h)	۱	۵	۲۷

جدول ۶: ایندکس سختی برهمکنش جفت فاکتورها (SI)

برهمکنش جفت فاکتورها	SI(%)
Zn(OAc) ₂ زمان	۵۹
Zn(OAc) ₂ دما	۴۵
دما زمان	۴۳
نسبت منومر Zn(OAc) ₂	۲۷
نسبت منومر دما	۲۶
نسبت منومر زمان	۲۴

الگوی پراش پرتو اشعه ایکس

شکل ۱ نشان دهنده الگوی XRD نانو کریستال های اکسید روی می باشد. همان طور که در این شکل دیده می شود این روش، رویه موثری برای سنتز نانوذرات خالص اکسید روی می باشد. اندازه متوسط کریستال های نانوذرات اکسید روی از رابطه شرر و بازتاب سطوح (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱) محاسبه شد. اندازه متوسط نانو کریستال اکسید روی ۱۵ نانومتر بدست آمد که توافقی خوبی با تصاویر SEM مشاهده شده دارد.

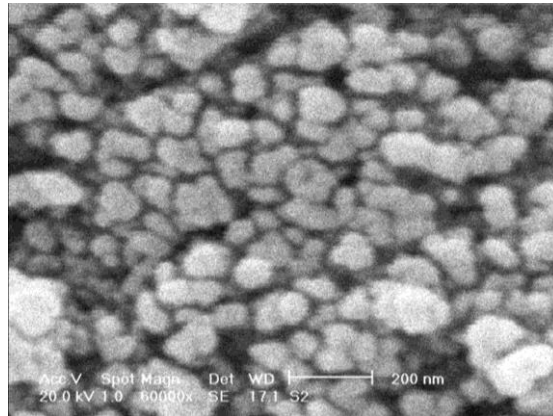


شکل ۱: الگوی پراش اشعه ایکس از سطح نانوذرات اکسید روی

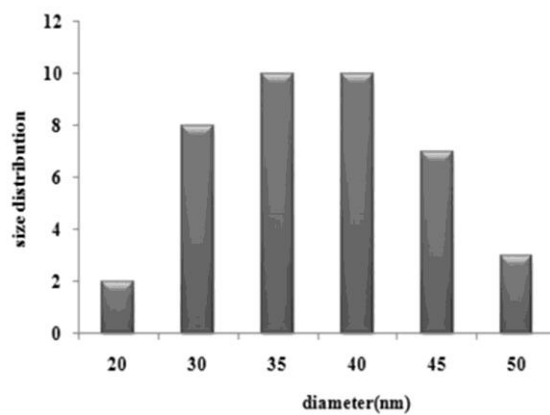
تصاویر میکروسکوپی روبش الکترونی (SEM)

شکل ۲ نشان می دهد که مورفولوژی نانوذرات اکسید روی کروی است. توزیع باریک و منظم با اندازه ذرات در حدود ۳۵ تا ۴۰ نانومتر (شکل ۳) نشان می دهد که استفاده از معرف پوشاننده آلژینات اصلاح شده روش موثر و قدرتمندی در تولید نانوذرات اکسید روی می باشد.

در مرحله هسته زایی، نانوذرات اکسید روی توسط گروه های عاملی آلژینات اصلاح شده محصور می شود، همزمان فرایند اکسیداسیون، کربنه شدن و ایجاد گاز توسط آلژینات اصلاح شده، تولید کربن بلاک در سیستم می کند که باعث می شود، نانو ذرات تولید شده در سیستم جدا از هم باقی بمانند.^{۱۲}



شکل ۲: مورفولوژی کروی نانوذرات اکسید روی



شکل ۳: توزیع باریک نانوذرات اکسید روی

نتیجه گیری کلی:

شرایط سنتز نانو ذرات اکسید روی با ۹ آزمایش پیشنهاد شده توسط روش تاگوچی و هیدروژل معرفی شده در این تحقیق بهینه سازی شد که کاهش قابل توجهی در زمان و هزینه بهینه سازی داشتیم. قیمت پایین مواد اولیه و مسیر سبز سنتز از مزیت های اصلی استفاده از پلی ساکارید های اصلاح شده در تولید نانوذرات می باشد. با این روش احتمال تجمع نانوذرات اکسید روی کمتر می شود.

مراجع:

- 1- M. Vafaei, MS. Ghamsari, *Materials Letters*. 2007, **61**, 3265.
- 2- www.isixsigma.com/library/content/Co20311a.asp
- 3- C. M. Douglas. 2001. *Design and Analysis of Experiments*, Wiley, New York.
- 4- R. A. Johnson. 2001. "*Miller and Freund's Probability and Statistics for Engineers*". PHI.
- 5- R. K. Roy. 1990. "*A Primer on the Taguchi method*", Van Nostr and Reingold, New York.
- 6- www.rkroy.com.
- 7- N. A. Peppas and E. W. Merrill, *J. Appl. Polym. Sci.* 1977, **21**, 1763.
- 8- T. Caykara and E. Turan, *Colloid Polym. Sci.* 2006, **284**, 1038.
- 9- C. L. Bell and N. A. Peppas, *Biomaterials*, 1996, **17**, 1203.
- 10- M. T. Am Ende and N. A. Peppas, *J. Control. Release*, 1997, **48**, 47-56.
- 11- L. Masaro and X. X. Zhu, *Prog. Polym. Sci.* 1999, **24**, 731.
- 12- B. Zhao and H. Chen, *Materials Letters*, 2007, **61**, 4890.