

بهینه سازی عوامل مؤثر بر اندازه نانو ذرات اکسید قلع به روش تاگوچی

راحله معمارزاده^۱، سیروس جوادیپور^۲ و فرهاد پناهی^۳

چکیده

در این مقاله به ساخت و بهینه سازی شرایط تولید نانو ذرات اکسید قلع پرداخته شده است. روش تهیه این نانو پودر، روش تجزیه حرارتی است که در واقع، یک روش سنتز شیمیایی متداول برای ساخت ذرات اکسید فلزی در ابعاد نانو می باشد. عوامل متعددی می تواند بر اندازه ذرات حاصل از این روش و نیز سایر روشها تأثیر گذار باشند که بررسی همه آنها نیازمند صرف زمان و هزینه بسیار است. از این رو، در جهت صرفه جویی در هزینه و زمان و نیز انجام حداقل آزمایشها، مدل ریاضی و آماری تاگوچی به منظور بهینه سازی شرایط سنتز نانو پودر معرفی می شود. در این مقاله از سه عامل نسبت مولی واکنش دهندهها، زمان و دمای کلسینه شدن به عنوان متغیرهای مدل تاگوچی استفاده شده است. نانو ذرات بدست آمده با استفاده از روش پراش اشعه X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و طیف سنجی نوری (UV-visible spectroscopy) بررسی شده اند. اندازه بلورهای بدست آمده در هر مرحله نیز با استفاده از روش XRD و فرمول دبای شرر اندازه گیری شده است. در پایان آزمایشها سعی شده تا با استفاده از شرایط بهینه بدست آمده، نانو ذرات اکسید قلع با کمترین اندازه تشکیل گردد. کمترین اندازه بدست آمده برای این نوع نانوپودر، 2nm می باشد.

واژه های کلیدی: تجزیه حرارتی، تاگوچی، نانوپودر، اکسید قلع.

1- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد مرودشت
2- دانشگاه شیراز، دانشکده مهندسی، بخش مواد
3- دانشگاه شیراز، دانشکده علوم، بخش شیمی
* نویسنده مسئول مقاله: memarzadeh@miau.ac.ir

12 بهینه سازی عوامل مؤثر بر اندازه نانو ذرات اکسید قلع به روش تاگوچی

پیشگفتار

امروزه اکسید فلزات انتقالی نظیر ZnO , TiO_2 , WO_3 و SnO_2 به واسطه ویژگی های الکتریکی، نوری و فیزیکی بی مانند، بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته اند [1-3]. SnO_2 یا اکسید قلع، یک نیمه هادی از نوع n می باشد که دارای شکاف انرژی برابر 3.65 eV است. SnO_2 کاربرد زیادی بویژه در پیل های خورشیدی، سنسورها، پیل های سوختی، کاتالیزورها و سوپر خازن ها دارد [4]. اندازه و شکل این ذرات اکسیدی می تواند تأثیری بسیار زیاد بر نوع عملکرد و وسعت کارایی آنها داشته باشد. ایجاد ذرات اکسید فلزی در ابعادی کوچک تر از 20 nm به دلیل ایجاد ویژگی های متفاوت و منحصربه فرد نوری، فیزیکی و شیمیایی، فناوری گسترده ای به خود اختصاص داده است. همین موضوع، انگیزه انجام پژوهش های زیادی است که در زمینه ساخت نانو بلورهای اکسید قلع، بهینه سازی، کنترل شکل، اندازه و توزیع یکنواخت ذرات صورت گرفته است.

به طور کلی روش های گوناگونی برای ایجاد نانو بلورهای SnO_2 مورد استفاده قرار گرفته است که می توان در بین این روش ها رسوب دهی یکنواخت، تجزیه حرارتی، هیدروترمال، رسوب دهی الکتریکی و سل-ژل را نام برد [5-9].

در این مقاله به دلیل سهولت روش و کنترل پذیری بودن اندازه و شکل پودرهای بدست آمده، از روش تجزیه حرارتی برای تهیه اکسید فلزی مورد نظر استفاده شده است. در این روش بیش تر از نمک های نیتراتی در مقایسه با نمک های سولفاتی یا کلریدی استفاده می شود. چرا که راندمان تجزیه این نوع نمک نسبت به سایر نمک ها به گونه اکسیدی خود بالاتر است [10].

در هر کدام از روش های ساخت نانو پودر، عوامل متعددی می توانند بر اندازه و شکل نهایی بلورها تأثیر گذارند که با کنترل و تغییر این پارامترها می توان محصول را بر حسب شرایط مورد نیاز طراحی کرد. تأثیر همزمان این عوامل بسیار پیچیده و قابل بحث است. لذا، برای طراحی شرایط واقعی ساخت پودر مورد نظر، باید اثر همزمان همه متغیرها بررسی شود. این امر مستلزم انجام آزمایش های بسیاری است که صرف وقت و هزینه زیادی

در بر دارد. از این رو، استفاده از روش های آنالیز متداول چندان مرسوم نیست. بنابراین، روش تاگوچی¹ بکار گرفته شد. همچنین، به کمک این روش می توان ویژگی مورد مطالعه محصول مورد نظر را با شرایط بهینه شده پیشگویی کرد.

در ساخت نانو پودر اکسید قلع به روش تجزیه حرارتی، سه عامل نسبت مولی واکنش دهنده ها، زمان و دمای کلسینه شدن بلورها، متغیرهایی هستند که می توان با کنترل آنها اندازه بلور را کنترل کرد. برای یافتن بهترین حالت بمنظور ساخت کوچک ترین اندازه بلور اکسید قلع با این روش، برای طراحی آزمایش ها روش تاگوچی بکار برده می شود. افزون بر یافتن شرایط بهینه ساخت نانو ذره، می توان تأثیر متغیرهای مورد نظر را نیز برآورد کرد. لذا، در این آزمایش ها بمنظور تعیین اندازه بلورها با توجه به طرح پراش اشعه $X(XRD)$ از فرمول دبای-شرر استفاده می شود.

آزمایش های انجام شده

مواد اولیه

برای ساخت نانو ذرات اکسید قلع از $SnCl_4$ و $NaNO_3$ به عنوان مواد اولیه استفاده شد که از شرکت سیگما آلدریج تهیه گردیدند. پس از ساخت این نانوذرات اکسیدی، با استفاده از روش پراش اشعه X ، نوع اکسید فلزی حاصل تعیین و با توجه به فرمول دبای-شرر، اندازه بلورها مشخص گردید. ریخت شناسی نانو ذرات به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بررسی شد. هم چنین، طیف نورسنجی (UV-visible spectrometry) نانوذرات بدست آمده مورد مطالعه قرار گرفت.

چگونگی سنتز ذرات اکسید قلع

نانوذرات اکسید قلع با استفاده از روش تجزیه حرارتی بر اساس مرحله ای که در شکل 1 نشان داده شده است، ایجاد گردیدند. برای انجام این روش ابتدا 3 میلی لیتر از $SnCl_4$ به 100 میلی لیتر آب دوبار تقطیر افزوده می شود. محلول بدست آمده به یک محلول نیتراتی با

ذرات اکسیدی) می‌باشد. در این پژوهش هر چه نسبت S/N بیش‌تر باشد، بهتر است. بر این اساس از رابطه 2 جهت محاسبه نسبت S/N استفاده می‌شود [12].

$$S/N_i = -10 \log \left[\frac{1}{n_i} \sum_{i=1}^{n_i} \frac{1}{y_i^2} \right] \quad (2)$$

در رابطه 2 مقدار y_i مشخصه مورد آنالیز و n تعداد تکرار هر آزمایش در شرایط عملیاتی کاملاً یکسان می‌باشد که برابر 3 است و زیرنویس i بیانگر تعداد متغیرهای مورد بررسی در آرایه ارتوگونال است.

انتخاب آرایه ارتوگونال^۳ مورد استفاده

با توجه به بررسی‌های صورت گرفته، نسبت مولی مواد واکنش دهنده، دما و زمان کلسینه شدن به عنوان متغیرهای عملیاتی انتخاب شدند. برای بهینه‌سازی هر 3 متغیر موثر بر اندازه بلورها از آرایه ارتوگونال (L_9) استفاده شده است. جدول 2 متغیرها و سطوح مورد استفاده برای هر یک از آنها را نشان می‌دهد. بمنظور افزایش دقت، هر یک از آزمایش‌ها 3 بار تکرار شده و در نهایت، حجم مساوی از هر کدام انتخاب و پس از اختلاط اندازه بلورها اندازه گیری شدند [12].

روش اندازه گیری بلورها

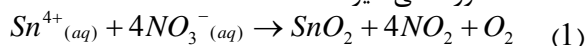
از روش آزمایشگاهی پراش اشعه X برای ایجاد الگوی پراش این اشعه استفاده می‌شود. سپس می‌توان با استفاده از فرمول دبای-شرر (فرمول 3)، اندازه بلورها را گزارش کرد.

$$D = \frac{(0.9\lambda)}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

در این فرمول، λ طول موج اشعه X، β پهنای پیک اصلی در نصف ارتفاع آن (full width at half maximum FWHM) و θ زاویه پراش می‌باشد.

برای ایجاد پراش اشعه X از تابش $Cu-K\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) استفاده می‌شود.

نسبت‌های مولی گوناگون افزوده می‌شود. نسبت مولی مواد واکنش دهنده یکی از عواملی است که در این مقاله تأثیر آن بر اندازه بلورها بررسی می‌شود. در این آزمایش‌ها از محلول نیترات سدیم استفاده شده است. به این صورت محلول شفاف بدست می‌آید که به مدت 16 ساعت در دمای 150 درجه سانتیگراد قرار داده می‌شود. در محلول مورد نظر در این دما واکنش‌های شیمیایی بر اساس معادله 1 صورت می‌گیرد.



بر اساس واکنش انجام شده، ذرات سفید رنگ SnO_2 در ابعاد نانو تشکیل می‌شود. نمک NaCl محصول فرعی این واکنش است که با شستشوی پودر بدست آمده با آب دوبار تقطیر شسته شده و از سیستم خارج می‌شود. می‌توان برای سرعت بخشیدن به مرحله شستشو از دستگاه سانتریفیوژ استفاده کرد. در این مرحله، برای بلوری شدن پودر اکسید قلع عملیات کلسینه شدن انجام می‌شود. برای این منظور، پودر بدست آمده در مدت زمان مشخص در دمای کلسینه شدن قرار داده می‌شود.

روش تاگوچی

بمنظور تعیین شرایط بهینه و ترتیب اثرگذاری فاکتورهای سنتز بر اندازه ذرات اکسید قلع از روش تاگوچی- استفاده شد. این روش ترکیبی از روش‌های آماری و محاسباتی است و در مطالعات تجربی بکار می‌رود. مهم‌ترین مشخصه این روش اقتصادی بودن آن برای ارزیابی فرآیندهای پیچیده است. در این روش، از حداقل تعداد آزمایش‌ها بمنظور مطالعه تمامی سطوح فاکتورهای ساخت استفاده می‌شود و امکان بهینه‌سازی فرآیند تولید این نانوذرات نیز وجود دارد.

در روش تاگوچی- رپوست برای بیان قابلیت اثرگذاری هر متغیر می‌توان از نسبت S/N استفاده کرد که در آن N فاکتور اخلاص^۱ بوده و بیانی از دشوار بودن کنترل کمیت مورد بررسی است؛ S فاکتور سیگنال^۲ نام دارد و کنترل ساده متغیر مورد بررسی را نشان می‌دهد [11]. روش محاسبه S/N تابعی از مشخصه مورد آنالیز (در اندازه نانو

1- Noise factor

2- Signal factor

3- Orthogonal array

نتایج و بحث

تعیین شرایط بهینه

جدول 3 آرایه ارتوگونال مورد استفاده و اندازه بلورهای مربوط به هر مرحله را به همراه مقادیر S/N مربوط به هر آزمایش نشان می‌دهد. در ادامه، S/N متوسط برای هر متغیر در هر سطح محاسبه گردید. نتایج در جدول 4 نمایش داده شده اند. مقادیر متوسط S/N در نمودار 1 نشان داده شده است. بر اساس معادله 4، مقدار R محاسبه می‌شود. با محاسبه R ، به هر کدام از متغیرها یک رتبه تعلق می‌گیرد. بزرگ‌ترین مقدار R ، نشان دهنده اثرگذارترین متغیر است. افزون بر این، بالاترین مقادیر S/N مربوط به هر متغیر، شرایط آزمایش بهینه را نشان می‌دهد [13].

$$R = (high\ S/N - low\ S/N) \quad (4)$$

بر اساس شکل 2، بیش‌ترین مقدار R برای متغیر A گزارش شده است. بنابراین، متغیر نسبت مولی مواد واکنش دهنده، بیش‌ترین تأثیر را بر اندازه بلورهای سنتز شده گذاشته است. با توجه به نتایج بدست آمده از جدول 4 شرایط بهینه برای ساخت نانو ذرات اکسید قلع با کوچک‌ترین اندازه ممکن حالتی است که متغیرهای عملیاتی نسبت مولی مواد واکنش دهنده در سطح 2 مقدار گرفته باشند و این مقدار برای زمان و دمای کلسینه شدن در سطح 1 باشد ($A2B1C1$). با استفاده از شرایط بهینه بدست آمده برای ساخت نانو ذرات اکسید قلع به روش تجزیه حرارتی، اندازه بلورهای بدست آمده 2nm است.

انجام آزمون تایید کننده

بمنظور تایید شرایط بهینه پیشنهادی با روش تاگوچی، آزمایش تایید کننده با شرایط عملیاتی به صورت $A2B1C1$ انجام گرفت. نتایج نشان دادند که در این شرایط اندازه بلورهای اکسید قلع ساخته شده به روش تجزیه حرارتی 2nm است که بیان کننده بهبود شرایط ساخت نانو بلورهای اکسیدی به مقدار قابل ملاحظه‌ای است.

بررسی نانو ذرات اکسید قلع بدست آمده در شرایط

بهینه

شکل 3 نشان دهنده مورفولوژی نانو ذرات اکسید قلع می‌باشد که با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تهیه شده است. با توجه به این شکل مشاهده می‌شود، نانو ذرات حاصل پایدار نبوده و تمایل به توده ای شدن دارند. مطالعات زیادی در راستای جلوگیری از این فرایند نامطلوب انجام شده است. بر اساس مطالعات انجام شده، انواع گوناگونی از افزودنی‌های آلی برای بهبود ساخت نانو ذرات اکسیدهای فلزی بکار گرفته شده است [14 و 15].

اندازه تخمینی بلورها در شکل 3 با استفاده از قانون دبای-شرر و به کمک روش XRD تأیید می‌شوند. طیف پراش اشعه X مربوط به نانو بلورهای بدست آمده از شرایط بهینه در شکل 4 نمایش داده شده است. در این تصویر پیک‌ها بر اساس صفحات بلوری اکسید قلع، اندیس گذاری شده اند. این صفحات بلوری بر اساس الگوهای پراش مرجع (JCPDS 41-1445)، مربوط به شبکه چهار وجهی روتایل هستند. پهنای پیک‌ها که ناشی از ریز شدن بلورهاست، اساس تعیین اندازه آنها در معادله دبای-شرر می‌باشد. شکل 5 الگوی پراش نانو بلورهای اکسید قلع که در دماهای گوناگون کلسینه شده اند را نشان می‌دهد. با مقایسه این الگوهای پراش می‌توان دریافت، افزایش دمای کلسینه شدن موجب افزایش بلورینگی است و با مقدار تهی جاها نسبت عکس دارد. بنابراین، انتظار می‌رود که نانو پودر ساخته شده در شرایط بهینه ذکر شده، با وجود داشتن کمترین سایز بلوری، دارای بیش‌ترین مقدار تهی جا و ثابت شبکه ای باشد [16].

در شکل 6 طیف نورسنجی نانو ذرات اکسید قلع نشان داده شده است. لبه جذب نمونه تهیه شده 4 eV اندازه گیری می‌شود. این در حالی است که لبه جذب یک توده حجیم از جنس اکسید قلع، $3/6\text{ eV}$ گزارش شده است. لبه جذب یک نیمه هادی به صورت یک انتقال شاخص از طول موج‌های کوچک به طول موج‌های بزرگ در طیف نورسنجی تعریف می‌شود. این پارامتر به اندازه ذرات پودری نمونه وابسته است و با کوچک‌تر شدن اندازه ذرات به طول موج‌های بزرگ‌تر انتقال می‌یابد [17]. در شکل 6 مقدار

آزمایش‌ها سه متغیر نسبت مولی مواد واکنش دهنده، دما و زمان کلسینه شدن به عنوان فاکتورهای تأثیرگذار بر اندازه بلورها انتخاب شدند. با استفاده از انجام آزمایش‌ها بر اساس طراحی تاگوچی، نسبت مولی مواد واکنش دهنده به عنوان موثرترین فاکتور عملیاتی تعیین گردید. با توجه به شرایط بهینه بدست آمده، کم‌ترین اندازه بلورهای اکسید قلع سنتز شده 2nm محاسبه شدند.

نتیجه گیری

برای بهینه سازی ساخت نانو ذرات اکسید قلع به روش تجزیه حرارتی از طراحی تاگوچی استفاده شد. در این

9- K.D. Kim, T.J. Lee, H.T. Kim, "Optimal conditions for synthesis of TiO₂ nanoparticles in semi-batch reactor", Colloids Surf. A, vol. 224, pp. 1-9, 2003

10- J. R. A. Sietsma, J. D. Meeldijk, J. P. den Breejen, M. Versluijs-Helder, A. J. Dillen, P. E. de Jongh, and K. P. de Jong, The Preparation of Supported NiO and Co₃O₄ Nanoparticles by the Nitric Oxide Controlled Thermal Decomposition of Nitrates, Angew. Chem. Int. Ed., vol. 46, pp.4547-4549, 2007.

11- P.J. Ross, G. Taguchi, Techniques for Quality Engineering, McGraw-Hill, New York, 1988.

12- N. Belavendram, Quality by Design, Prentice-Hall, New York, 1995.

13- P.J. Ross, Taguchi Techniques for Quality Engineering, second ed. McGraw-Hill, Singapore, 1996.

14- Qian Yitai, Hu Yuan, Wang Chengyun, Chen Zuyao, "On the Thermal Stability of Pure and Doped SnO₂ Ultrafine Particles", Nanostructured Materials 1 347-353, 1992.

15- L'aszl'o K'or'osi, Szilvia Papp, Vera Meynen, Pegie Cool, Etienne F. Vansant, Imre D'ek'any, "Preparation and characterization of SnO₂ nanoparticles of enhanced thermal stability: The effect of phosphoric acid treatment on SnO₂.nH₂O", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 268 147-154, 2005.

16- J.A. Toledo-Antonio, R. Gutierrez-Baez, P.J. Sebastian and A. Va'zquez, "Thermal stability and structural deformation of rutile SnO₂ nanoparticles", J. Sol. St. Chem. 174 241-248, 2003.

17- Feng Gu, Shu Fen Wang, Meng Kai Lu, Yong Xin Qi, Guang Jun Zhou, Dong Xu, Duo Rong Yuan, "Synthesis and Luminescence

منابع

1- D.F. Zhang, Sun, L.D. X.Gang, C.H.Yan, "Size-controllable one-dimensinal SnO₂ nanocrystals: synthesis, growth", Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 8, pp. 4874-4880, 2006.

2- J. Jimenez, Arbiol, G. Dezanneau, A. Cornet, J.R. Morante, "Crystalline structure, defects and gas sensor response to NO₂ and H₂S of tungsten trioxide nanopowders", Sensors and Actuators B, Vol. 93, pp. 475-485, 2003.

3- B. Baruwati, D.K. S.V. Kumar, Manorama, "Hydrothermal synthesis of highly crystalline ZnO nanoparticles: A competitive sensor for LPG and EtOH", Sensors and Actuators B, Vol. 119, pp. 676-682, 2006.

4- X. Congkang, X. Guoding, L. Yingkai, Z. Xiaolin, W. Guanghou, "Preparation and characterization of SnO₂ nanorods by thermal decomposition of SnC₂O₄ precursor", Scripta Materialia, vol. 46, pp. 789-794, 2002.

5- K. Fujita, K. Matsuda, S. M itsuzawa, "Formation of Zinc Oxide by Homogeneous Precipitation Method", Bull. Chem. Soc. Jpn. vol. 65, pp. 2270-2271, 1992.

6- K.D. Kim, D.N. Han, J.B. Lee, H.T. Kim, "Formation and characterization of Ag-deposited TiO₂ nanoparticles by chemical reduction method", Scr. Mater. vol. 54, pp.143-146, 2006.

7- W.J. Li, E.W. Shi, Y.Q. Zheng, Z.W. Yin, "Hydrothermal preparation of nanometer ZnO powders", J. Mater. Sci. Lett. vol. 20, pp.1381-1383, 2001

8- K.D. Kim, H.T. Kim, "Formation of Silica Nanoparticles by Hydrolysis of TEOS Using a Mixed Semi-Batch/ Batch Method", J. Sol-Gel Sci. Technol. Vol. 25, pp. 183-189, 2002

پیوست‌ها

جدول 1- متغیرها و سطوح مورد استفاده

	متغیرهای موثر بر اندازه بلور	سطوح		
		(1)	(2)	(3)
A	نسبت مولی مواد واکنش دهنده [Nitrate solution]/[SnCl ₄ solution]	1	2	3
B	دمای کلسینه شدن (°C)	200	400	600
C	زمان کلسینه شدن (hr)	2	4	6

جدول 2- شرایط انجام آزمایش‌ها بر اساس آرایه ارتوگونال L₉.

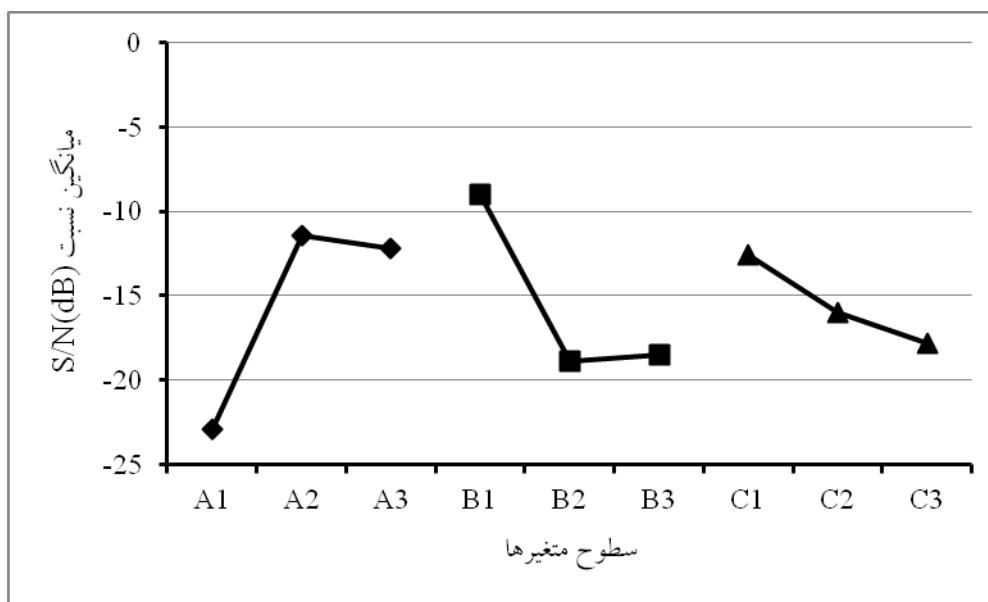
شماره آزمایش	متوسط اندازه بلورها			اعداد اولیه (nm)	S/N نسبت (dB)
	A	B	C		
1#	1	1	1	2/9	-9/24
2#	1	2	2	24/5	-27/8
3#	1	3	3	39/25	-31/8
4#	2	1	2	2/8	-8/9
5#	2	2	3	4/46	-12/9
6#	2	3	1	4/2	-12/4
7#	3	1	3	2/8	-8/9
8#	3	2	1	6/5	-16/2
9#	3	3	2	7	-11/4

جدول 3- میانگین مقادیر S/N محاسبه شده برای اندازه بلورهای سنتز شده.

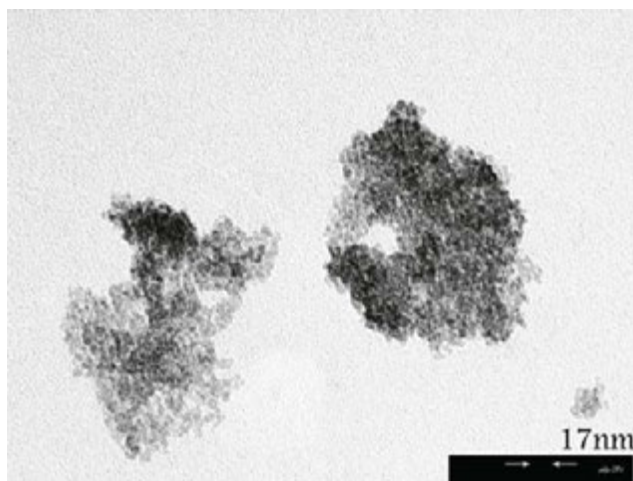
متغیرها	S/N متوسط نسبت (dB)		
	سطح (1)	سطح (2)	سطح (3)
A	-22/9	-11/4	-12/2
B	-9/01	-18/9	-18/5
C	-12/6	-16	-17/8



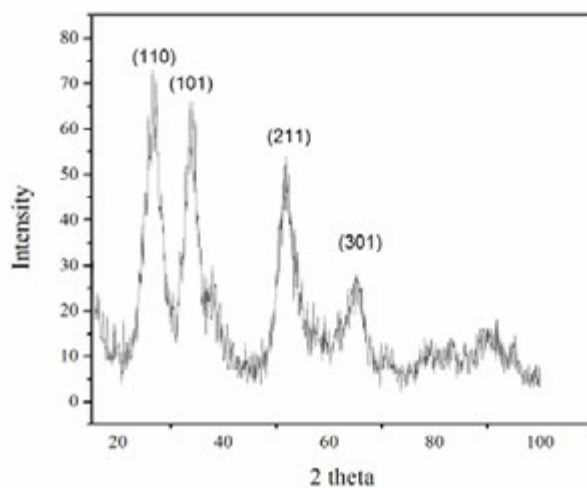
شکل 1- مراحل ساخت نانو پودر اکسید قلع به روش تجزیه حرارتی.



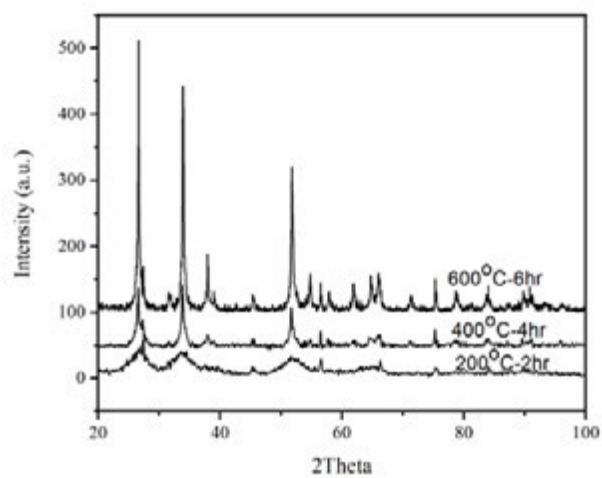
شکل 2- نمودار مربوط به میانگین S/N.



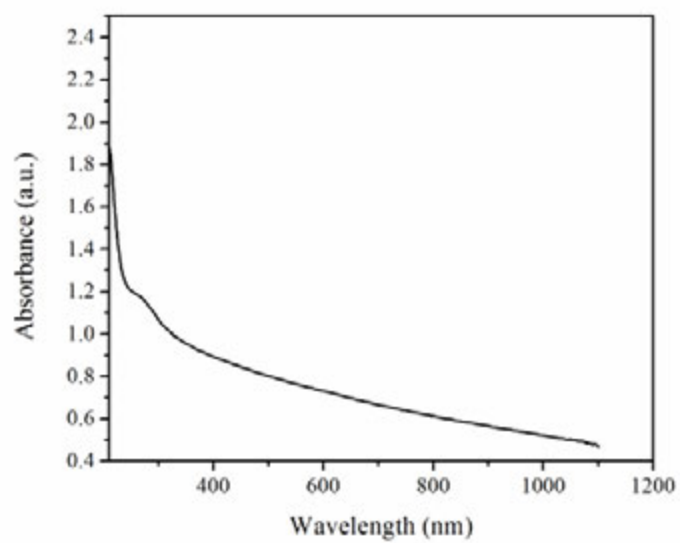
شکل 3- تصویر میکروسکوپی (TEM) نانو ذرات اکسید قلع ساخته شده در شرایط بهینه



شکل 4- الگوی پراش نانو ذرات اکسید قلع ساخته شده در شرایط بهینه



شکل 5- الگوی پراش نانو ذرات اکسید قلع ساخته شده در دماها و زمان‌های متفاوت کلسینه شدن



شکل 6- طیف نورسنجی (UV-visible spectroscopy) نانو ذرات اکسید قلع ساخته شده در شرایط بهینه