بسم الله الرحمن الرحيم

بسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه

خانم فاطمه غفوری پایان نامه ٦ واحدی خود را **با عنوان سنتز هم زمان نانو پودرهای سریا ومنیزیا به روش شیمیایی** در تاریخ ۱۳۹۲/٦/۳۱ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این پایان نامه را از نظر فرم و محتوا تایید کرده و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد مهندسی مواد - سرامیک پیشنهاد می کنند.

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضا
استاد راهنما	دکتر رسول صراف مأموری	دانشیار	
استاد مشاور	دکتر نسترن ریاحی نوری	استادیار	
استاد ناظر	دکتر پروین علیزاده	دانشیار	
استاد ناظر	دکتر اسماعیل صلاحی	دانشیار	
مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)	دکتر پروین علیزاده	دانشیار	

دستورالعمل حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهشهای علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیات علمی، دانشجویان، دانش آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی که با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد ذیل را رعایت نمایند:

ماده ۱- حقوق مادی و معنوی پایان نامه‌ها / رساله‌های مصوب دانشگاه متعلق به دانشگاه است و هرگونه بهره‌برداری از آن باید با ذکر نام دانشگاه و رعایت آیین‌نامه‌ها و دستورالعمل‌های مصوب دانشگاه باشد.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و استاد راهنما مسئول مکاتبات مقاله باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب حاصل از نتایج پایان نامه / رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با مجوز کتبی صادره از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه و بر اساس آئین نامه های مصوب انجام می‌شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این دستورالعمل در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۱۳۸۴/۴/۲۵ در شورای پژوهشی دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب لازم الاجرا است و هرگونه تخلف از مفاد این دستورالعمل، از طریق مراجع قانونی قابل پیگیری می شود.

نام و نام خانوادگی **فاطمه غفوری**

امضاء

آیین نامه چاپ پایان‌نامه (رساله)های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله)های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی- سپژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می‌شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله)ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثارعلمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد نگارنده در رشته **مهندسی مواد- سرامیک** است که در سال **۱۳۹۲** در دانشکده فنی مهندسی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی جناب آقای **دکتر رسول صراف ماموری**، مشاوره سرکار خانم دکتر **نسترن ریاحی نوری** و مشاوره سرکار خانم/جناب آقای دکتر از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه‌های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت‌چاپ) را به «دفتر نشر آثارعلمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می‌تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر درمعرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده رابه عنوان خسارت به دانشگاه تربیت‌مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می‌کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می‌تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می‌دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده‌نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب **فاطمه غفوری نجف‌آبادی** دانشجوی رشته **مهندسی مواد-سرامیک** مقطع **کارشناسی ارشد** تعهد فوق وضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: **فاطمه غفوری نجف آبادی**

تاریخ و امضا:

۹۲/۷/۸

دانشکده فنی مهندسی

پایان نامه کارشناسی ارشد گروه مهندسی مواد- سرامیک

سنتز هم زمان نانو پودرهای سریا و منیزیا به روش شیمیایی

نگارش

فاطمه غفوری نجف آبادی

استاد راهنما

دکتر رسول صراف ماموری

استاد مشاور

دکتر نسترن ریاحی نوری

شهریور ۱۳۹۲

تقدیم به:

حضرت ولی عصر(عج)،

نور چشم منتظران عالم و...

پدر و مادر عزیزم

که با فدا کردن لحظه لحظه ی زندگی شان درخت وجودم را آبیاری کردند.

تشکر و قدردانی

خدایا تو را سپاس که مرا در دایره امکان نهادی و نقش علم را بر دفتر اندیشه‌ام کشیدی و چشمه‌سار زلال دانش و معرفتت را ارزانی‌ام داشتی تا در برهوت نادانی سیراب‌گر درخت وجودم باشد.

در ابتدا از اولین و بزرگترین معلمان زندگی، پدر و مادر عزیزم، که مرا به جان پروردند و امید رسیدن به افق‌های روشن را در دلم شکوفا ساختند، از صمیم قلب تشکر می‌کنم.

صمیمانه‌ترین مراتب سپاس خود را به استاد ارجمندم، جناب آقای دکتر رسول صراف ماموری تقدیم نموده، که حضور ایشان به عنوان یک پشتوانه علمی همیشه مرا در پیچ و خم‌های راه علم یاری کرده است و آنچه که در این پژوهش بدست آورده‌ام بی‌مدد ایشان ممکن نبود.

از استاد گرامی‌ام خانم دکتر نسترن ریاحی نوری که به عنوان استاد مشاور، مرا یاری نمودند سپاسگزارم.

مراتب قدردانی خود را از استادان گرامی دکتر طاهری نساج و دکتر پروین علیزاده که در این مدت مرا راهنمایی نمودند، به عمل می‌آورم.

در پایان از دوستان عزیزم که در این مدت مرا صمیمانه همراهی کردند مخصوصا، آقای مهندس صابر شجری قاسم خیلی سپاسگذارم و از خداوند متعال موفقیت روز افزون آنان را خواهانم.

فاطمه غفوری نجف آبادی

شهریور ۱۳۹۲

چکیده

هدف از این پژوهش، سنتز نانوذرات منیزیا-سریا به روش هم رسوبی معکوس و بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر آن است.مواد اولیه مورد استفاده شاملنیترات منیزیم آبدار ($Mg(NO_3)_2.6H_2O$) به عنوان منبع منیزیم، نیترات سریم آبدار ($Ce(NO_3)_3.6H_2O$) به عنوان منبع سریم و هیدروکسید آمونیوم (NH_4OH) به عنوان عامل رسوب دهنده بود. به منظور بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای موثر، از طراحی تاگوچی با ماتریس ترکیبی L_9 استفاده و پاسخ مورد نظر اندازه ذرات پودر تعیین شد. سه پارامتر تاثیرگذار در فرایند رسوب دهی دما، pH و غلظت محلول کاتیونی تعیین گردیدند که در سه سطح بررسی شدند. برای رسیدن به کوچکترین اندازه ذره، از آنالیز واریانس استفاده شد. همچنین جهت تعیین فازهای تشکیل شده، ریخت شناسی، توزیع اندازه ذرات، اندازه سطح ویژه و همچنین پیوند بین ذرات سنتز شده به ترتیب از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی-گسیل میدان(FE-SEM)، آنالیز جذب-واجذب نیتروژن (BET)، تکنیک پراش نوری (DLS)و طیف سنجی تبدیل فوریه- مادون قرمز(FT-IR) استفاده شد. نتایج پراش اشعه ایکس تشکیل اکسید سریم و اکسید منیزیم را تایید نمود. شرایط بهینه برای فرایند رسوب دهی به صورت دما $^{\circ}C$ ۵، pH ۱۱ و غلظت محلول کاتیونی M ۰/۱ تعیین شد. با استفاده از آنالیز ANOVA، اندازه ذره تحت شرایط بهینه nm ۲۵/۳۶ پیش بینی شد. اما آزمون تاییدکننده با استفاده از نتایج FESEM اندازه ذره nm۳۰ را نشان داد. هم چنین pH واکنش با مشارکت ۴۷/۵۵ درصد به عنوان موثرترین پارامتر تعیین شد. سطح ویژه‌ی پودر سنتز شده تحت شرایط بهینه، با استفاده از آنالیز BETحدود m^2/gr ۵۱/۷۶۰۷ تخمین زده شد.جهت بررسی تاثیر افزودنی بر سنتز نانو ذرات منیزیا-سریا به روش هم رسوبی معکوس، از PVPو اسید اولئیک به عنوان افزودنی استفاده شد. با توجه به نتایج FESEMو DLSمشخص شد که این افزودنی ها مانع آگلومره شدن ذرات شده و باعث کاهش اندازه ذرات پودر شدند.

واژه‌های کلیدی: نانو ذرات، هم رسوبی، منیزیا-سریا، طراحی تاگوچی

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه ۲

فصل دوم: مروری برمنابع مطالعاتی ۷

۲-۱ خواص و کاربرد نانوذرات سریا ۷

۲-۲ خواص و کاربرد نانوذرات منیزیا ۹

۲-۳ کاربرد نانوذرات CeO_2-MgO ۱۱

۲-۳-۱ کاربرد به عنوان کمک سینتر ۱۱

۲-۳-۲ کاربرد به عنوان کاتالیست و پایه کاتالیست ۱۷

۲-۳-۳ سایر کاربردها ۱۸

۲-۴ روش‌های سنتز همزمان نانوذرات $MgO-CeO_2$ ۱۸

۲-۴-۱ روش سل-ژل ۱۹

۲-۴-۲ روش سل-ژل احتراقی ۲۰

۲-۴-۳ روش هم رسوبی ۲۲

۲-۴-۳-۱ جوانه‌زنی ۲۵

۲-۴-۳-۲ عوامل موثر بر روی جوانه‌زنی ۲۷

۲-۴-۳-۳ فرایند رشد ۲۷

۲-۴-۳-۴ عوامل موثر برروی رشد بلور ۲۸

۲-۴-۳-۵ آگلومره شدن ۲۸

۲-۴-۳-۶ پیرسازی ۲۹

۲-۴-۳-۷ استفاده از روش رسوب‌دهی برای سنتز نانوذرات سریا-منیزیا ۳۰

۲-۵ بررسی پارامترهای موثر در فرایند رسوبدهی ۳۳

۲-۵-۱ اثر فوق‌اشباع ۳۳

۲-۵-۲ اثر دما ۳۶
۲-۵-۳ اثر pH ۳۷
۲-۵-۴ اثر همزدن ۳۸
فصل سوم: فعالیت‌های آزمایشگاهی ۴۱
۳-۲ تجهیزات وآنالیزهای مورد استفاده ۴۱
۳-۲-۱ پراش اشعه ایکس (XRD) ۴۲
۳-۲-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) ۴۲
۳-۲-۳ طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) ۴۲
۳-۲-۴ تکنیک پراش نور (DLS) ۴۳
۳-۲-۵ آنالیز BET ۴۳
۳-۳ روش کار ۴۳
۳-۳-۱ طراحی آزمایش به روش تاگوچی ۴۳
۳-۳-۲ فرایند انجام آزمایش ۴۵
فصل چهارم: نتایج و بحث ۴۹
۴-۱نتایج پاسخ‌های بدست آمده برای آزمایشات تاگوچی ۴۹
۴-۱-۱ نتایج الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) ۴۹
۴-۱-۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدان (FESEM) ۵۰
۴-۱-۳ نتایج تکنیک پراش نور (DLS) ۵۶
۴-۲ بررسی آماری نتایج ۶۰
۴-۲-۱ بررسی تاثیر پارامترها براندازه ذرات نانو پودر سریا-منیزیا ۶۱
۴-۲-۱-۱ تاثیر غلظت محلول کاتیونی ۶۱
۴-۲-۱-۲ تاثیر دما ۶۲

۴-۲-۱-۳ تاثیر pH ۶۳
۴-۲-۲ تعیین مشارکت هر یک از پارامترها ۶۴
۴-۲-۳ پیش‌بینی و برآورد نتایج در شرایط بهینه‌ی طراحی تاگوچی ۶۵
۴-۲-۴ بررسی نمونه درشرایط بهینه‌ی طراحی تاگوچی ۶۵
۴-۲-۴-۱ نتایج الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) ۶۵
۴-۲-۴-۲ نتایج میکروسکوپ الکترونی (FESEM) ۶۶
۴-۲-۴-۳ نتایج تکنیک پراش نور (DLS) ۶۷
۴-۲-۴-۴ نتایج جذب نیتروژن (BET) ۶۷
۴-۳ بررسی اثر افزودنی بر رسوب نانو پودر منیزیا-سریا ۶۹
۴-۴بررسی مکانیزم تشکیل نانو ذرات منیزیا- سریا ۷۲
۴-۵ تعیین دمای کلسیناسیون مناسب ۷۴
فصل پنجم - نتیجه‌گیری و پیشنهادها ۷۷
۵-۱ نتیجه گیری نهایی ۷۷
۵-۲ پیشنهادها ۷۷
مراجع ۷۹
پیوست ۸۴

فهرست جداول

جدول۲-۱خواص فیزیکی سریا ۷
جدول ۲-۲ تاثیر فوق‌اشباع اولیه بر شکل بلور ۳۶
جدول ۳-۱مواد اولیه‌ی مورد استفاده در سنتز نانو ذرات منیزیا-سریا به روش همرسوبی ۴۱
جدول ۳-۲ فاکتورها و سطوح مورد بررسی در این تحقیق ۴۴
جدول ۳-۳ طراحی آزمایش‌های سنتز نانو پودرمنیزیا-سریا با روش تاگوچی مطابق آرایه‌ی L_9 ..... ۴۵
جدول ۴-۱ اندازه ذرات نمونه‌های تاگوچی تعیین شده با SEM ۵۶
جدول ۴-۲ متوسط اندازه ذرات نمونه‌های تاگوچی تعیین شده با آنالیز DLS ۵۹
جدول ۴-۳ شرایط آزمایش‌های تاگوچی با نتایج اندازه ذرات بدست آمده ۶۰
جدول ۴-۴ نتایج کلی تحلیل واریانس ANOVA ۶۴
جدول ۴-۵ برآورد شرایط بهینه با استفاده از طراحی تاگوچی ۶۵

فهرست شکل‌ها

شکل۲-۱. سلول واحد CeO_2 ..... ۷

شکل ۲-۲. ساختار بلوری اکسید منیزیم..... ۹

شکل ۲-۳. ریزساختار Si_3N_4 سینتر شده در دمای ۱۸۰۰ °C با ۵wt% CeO_2 و ۵ wt% MgO..... ۱۶

شکل ۲-۴. الگوی پراش اشعه‌ی ایکس با در صدهای مختلف منیزیا و سریا ۲۱

شکل ۲-۵. تصاویر SEM نمونه‌های MgO و $20CeO_2$-MgO ۲۲

شکل ۲-۶. مراحل سینتیکی فرایند رسوب‌دهی..... ۲۴

شکل ۲-۷ نمایش شماتیک پایداری ذرات رسوب در حضور سورفکتانت ۲۵

شکل ۲-۸. تقسیم بندی مکانیزم‌های جوانه‌زنی..... ۲۶

شکل ۲-۹. الگوی پراش اشعه‌ی ایکس نمونه‌های منیزیا-سریا تهیه شده بانسبت‌های مختلف Mg و Ce و کلسینه شده در دماهای مختلف ۳۰

شکل ۲-۱۰. تصویر TEM نمونه‌ی $9CeO_2$-۱MgO سنتز شده به روش همرسوبی..... ۳۱

شکل ۲-۱۱ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های سریا – منیزیا با درصدهای مولی مختلف سریم ۳۲

شکل ۲-۱۲. تصویر SEM نمونه های سریا-منیزیا با درصدهای مولی مختلف سریا سنتز شده به روش همرسوبی..... ۳۲

شکل ۲-۱۳ نقش فوق‌اشباع در فرایند رسوب..... ۳۴

شکل ۲-۱۴ نمودار ارتباط بین تغییرات میانگین اندازه ذرات و فوق‌اشباع اولیه ۳۵

شکل ۲-۱۵ (a) بلورهای رشد کرده و(b) ذرات بی‌شکل هیدروکسید منیزیم..... ۳۶

شکل ۲-۱۶ تغییر سطح ویژه‌ی اکسید آهن با pH ۳۸

شکل ۳-۱ فلوچارت روش انجام آزمایشهای تاگوچی..... ۴۷

شکل ۴-۱ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های تاگوچی ۵۰

شکل ۴- ۲ تصویر FESEM نمونه‌ی اول تاگوچی ۵۱

شکل ۴- ۳ تصویر FESEM نمونه‌ی دوم تاگوچی..... ۵۱

شکل ۴- ۴ تصویر FESEM نمونه‌ی ۳ تاگوچی ۵۲

شکل ۴- ۵ تصویر FESEM نمونه‌ی ۴ تاگوچی ۵۲

شکل ۴- ۶ تصویر FESEM نمونه‌ی ۵ تاگوچی ۵۳

شکل ۴- ۷ تصویر FESEM نمونه‌ی ۶ تاگوچی ۵۳
شکل ۴- ۸ تصویر FESEM نمونه‌ی ۷ تاگوچی ۵۴
شکل ۴- ۹ تصویر FESEM نمونه‌ی ۸ تاگوچی ۵۵
شکل ۴- ۱۰ تصویر FESEM نمونه‌ی ۹ تاگوچی ۵۵
شکل ۴- ۱۱ نمودار توزیع اندازه ذرات تعیین شده توسط DLS برای نمونه های تاگوچی ۵۹
شکل ۴- ۱۲ نمودار اثر اصلی غلظت بر متوسط اندازه ذرات منیزیا- سریا ۶۲
شکل ۴-۱۳ نمودار اثر اصلی دما بر متوسط اندازه ذرات سریا- منیزیا ۶۳
شکل ۴-۱۴ نمودار اثر اصلی pH بر متوسط اندازه ذرات سریا- منیزیا ۶۴
شکل ۴-۱۵ الگوی پراش نانو پودر منیزیا- سریا سنتز شده در شرایط بهینه و کلسینه شده در دمای ۷۰۰ °C ۶۶
شکل ۴-۱۶تصویر FESEM نمونه منیزیا-سریا سنتز شده تحت شرایط بهینه تاگوچی ۶۶
شکل ۴-۱۷ توزیع اندازه ذرات نمونه منیزیا-سریا سنتز شده تحت شرایط بهینه تاگوچی ۶۷
شکل ۴-۱۸ ایزوترم جذب-واجذب نمونه‌ی بهینه ۶۸
شکل ۴-۱۹ منحنی توزیع اندازه تخلخل‌های نمونه بهینه ۶۹
شکل ۴-۲۰تصویر FESEM ازنمونه تهیه شده در شرایط بهینه به همراه PVP ۷۰
شکل ۴-۲۱ نمودار توزیع اندازه ذرات تعیین شده توسط DLS از نانو پودر منیزیا-سری اتهیه شده با PVP ۷۰
شکل ۴-۲۲ نمودار پراش اشعه ایکس نمونه‌ی تهیه شده با PVP ۷۱
شکل ۴-۲۳ تصویر FESEM نمونه تهیه شده در شرایط بهینه به همراه افزودن اسیداولئیک ۷۱
شکل ۴-۲۴ نمودار توزیع اندازه ذرات تهیه شده توسط DLS برای نانو پودر منیزیا-سریا تهیه شده با اسیداولئیک ۷۲
شکل ۴-۲۵ نمودار پراش اشعه ایکس نمونه‌های قبل از کلسیناسیون و بعد از آن ۷۳
شکل ۴-۲۶ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ی کلسینه شده در دماهای مختلف ۷۴
شکل ۴-۲۷ نمودار FTIR نمونه‌های سنتز شده در pH ۱۱ و کلسینه شده در دماهای مختلف ۷۵

فصل اول

مقدمه

فصل اول: مقدمه

در سال‌های اخیر نانوتکنولوژی به یکی از مهمترین زمینه‌های تحقیقات در تکنولوژی‌های نوین تبدیل شده است. در واقع در مقیاس نانو به خاطر کاهش اندازه ذرات و نزدیک شدن اندازه ذرات به مقیاس مولکولی و افزایش سطح ویژه، خواص ذاتی ماده تغییر می‌کند. نانو مواد به خاطر داشتن خواص حرارتی، مکانیکی، الکتریکی، مغناطیسی، نوری و سطحی منحصر به فرد کاربردهای گسترده‌ای در علوم مختلف پیدا کرده‌اند[۱]. در مقیاس نانو اندازه‌ی ذرات کاهش یافته و عیوب شبکه از جمله جاهای خالی اکسیژن، مرز دانه‌ها و همچنین سطح ویژه، افزایش و در نتیجه بازده کاتالیستی این مواد افزایش می‌یابد [۲].

نانو ذرات منیزیا و سریا به علت دارا بودن سطح ویژه‌ی بالا و خواص اکسایش-کاهش، کاربردهای فراوانی در سینتر سرامیک‌های غیر اکسیدی و استفاده به عنوان کاتالیست دارند. گسترش استفاده از نانو ذرات منیزیا-سریا عمدتا به علت خواص اکسایش- کاهش سریا (Ce^{3+}/Ce^{4+}) و امکان استفاده از آن به عنوان یک ترکیب مناسب جهت آزاد کردن اکسیژن در واکنش‌های احتراق است. تولید این کاتالیست‌های اکسیدی به صورت نانو ذرات و توانایی احیای بالای این مواد فاکتور اصلی برای ایجاد خواص کاتالیستی است. به علاوه با سنتز هم زمان نانو پودرهای سریا و منیزیا می‌توان مخلوط دو پودر را با همگنی مناسب در کنار هم داشت و در نتیجه در کاربردهای مورد نظر به نتایج بهتری دست یافت. گزارش شده که نانو کاتالیست‌های منیزیا-سریا در مقایسه با کاتالیست‌های سریا دارای سطح ویژه و حجم تخلخل‌های بیشتر و در نتیجه بازده کاتالیستی بالاتر هستند [۳].

نانو کامپوزیت‌های منیزیا-سریا به عنوان کاتالیست اکسیدی برای سنتز دی متیل کربنات [۴]، کاتالیست برای متیلاسیون انتخابی فنول [۳]، به عنوان کمک کاتالیست در کاتالیست‌های پایه‌ی روتنیوم در سنتز آمونیا [۵]، کاتالیست در دهیدروژنه کردن اتیل بنزن [۶]، کاتالیست برای جذب اکسیژن از CO_2[۷]، کاتالیست و پایه کاتالیست برای واکنش احتراق متان استفاده شده‌اند. هم چنین استفاده از این نانو ذرات به عنوان ماده‌ی زمینه خنثی و با دمای ذوب بالا برای نگهداری زباله‌های هسته‌ای [۸]و به عنوان کمک سینتر مناسب جهت سینتر Si_3N_4 [۹] گزارش شده است.

سرامیک‌های نیترید سیلیکون مواد مهمی برای کاربردهای مهندسی هستند. خواص مکانیکی و حرارتی عالی این مواد به علت طبیعت کوالانسی پیوندهای شیمیایی آنهاست. به علت همین طبیعت کوالانسی پیوندهاست کهروند دیفوزیون حالت جامد، خیلی آهسته انجام شده و درنتیجه مانع متراکم شدن این سرامیک در طول فرایند سینتر می‌شود. اما اگر در طول فرایند سینتر، با افزودن کمک سینتر فاز مایعیایجاد شود، متراکم شدن راحتر انجام می‌شود. این فاز مایع با افزودن یک افزودنی (معمولا اکسیدهای فلزی) به نیترید سیلیسیم، ایجاد می‌شود. افزودنی با لایه‌ی اکسیدی سطح Si_3N_4 یک مایع یوتکتیک با نقطه‌ی ذوب پایین ایجاد می‌کند. اکسید

منیزیم و سریم اغلب به عنوان کمک سینتر برای سینتر سرامیک‌های غیراکسیدی به‌ویژه Si_3N_4 استفاده می‌شوند [۱۰].

عناصر قلیایی و قلیایی خاکی مانند منیزیم، دمای ذوب کمی دارند درنتیجه ویسکوزیته‌ی فاز مایع حاصل کم و حلالیت Si_3N_4در مذاب آن‌ها بیشتر است. در نتیجه پروسه‌ی انحلال-دیفوزیون-رسوب دوباره، بهتر انجام شده و متراکم شدن با سرعت بیشتری انجام می‌شود. اما فاز مایع ایجاد شده توسط اکسیدهای خاکی کمیاب مثل سریم، ویسکوزیته و نقطه‌ی ذوب بالایی دارد. بنابراین باعث می‌شود که سرامیک حاصل خواص خود را در دمای بالا حفظ کند. این اکسیدها نسبت به بقیه‌ی افزودنی‌ها پایدارتر هستند و حتی در زمان‌های سینتر طولانی تغییری در غلظتشان دیده نمی‌شود. به علاوه گزارش شده است که استفاده از اکسیدهای خاکی کمیاب، نظیر Nd_2O_3، Dy_2O_3 و CeO_2به همراه MgO سبب افزایش نسبت ظاهری دانه های بتا Si_3N_4 می‌شود و درنتیجه باعث بهبود خواص مکانیکی، در دمای اتاق و دماهای بالاتر می‌شود [۱۰]. بنابراین منیزیا-سریا به عنوان کمک سینتر در سینتر سرامیک های نیترید سیلیسیم استفاده می‌شود.

نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که روش سنتز تاثیر مهمی بر روی خواص نانو ذرات از جمله مورفولوژی، اندازه‌ی ذرات و سطح ویژه‌ی پودر دارد. محققان نانو ذرات منیزیا-سریا را به روش‌های مختلف و برای کاربردهای متفاوتی سنتز کرده‌اند. Abimanyuو همکاران [۴] کاتالیست منیزیا-سریا را برای سنتز دی متیل کربنات به روش هم‌رسوبی معمولی سنتز کردند. این محققان از کلرید منیزیم آبدار$MgCl_2.6H_2O$، نیترات منیزیم آبدار و آمونیاک به عنوان عامل رسوب دهنده استفاده کردند. آن‌ها همچنین خواص این کاتالیست را با افزودن مایع‌های یونی اصلاح کردند که نتایج آنها افزایش سطح ویژه‌ی پودر، کاهش اندازه‌ی ذرات و افزایش بازده کاتالیست را نشان داد [۱۱]. Sangو همکاران [۱۲]نیز نانو ذرات منیزیا-سریا را به روش هم رسوبی و با استفاده از مایع‌های یونی سنتز کردند. Saitoو همکاران [۵] نانو کامپوزیت منیزیا-سریا را به روش هم رسوبی و با استفاده از نمک‌های سیتراتی منیزیم و سریم سنتز کردند. Nguyenو همکاران [۶] نیز کاتالیست اکسیدی منیزیا-سریا را به روش هم رسوبی معمولی و با استفاده از نیترات منیزیم و سریم و محلول آمونیا سنتز کردند.

Satoshiو همکاران [۳] نیز از روش سیترات برای سنتز کاتالیست منیزیا-سریا به منظور متیلاسیون فنول استفاده کردند. در این روش از نمک‌های نیتراتی سریم و منیزیم و سیتریک اسید به عنوان مواد اولیه استفاده شد. Subudhi و همکاران [۱۳] کاتالیست‌های کامپوزیتی منیزیا-سریا را توسط روش احتراق ژل و با استفاده از آمونیوم نیترات سریک، نیترات منیزیم و سیتریک اسید به عنوان مواد اولیه سنتز کردند. Costaو همکاران [۱۴] کاتالیست منیزیا-سریا را به روش سل ژل و توسط نیترات سریم و $Mg(Eto)_2$ به عنوان مواد اولیه سنتز کردند.

در میان تمام روش‌های سنتز نانو ذرات، روش رسوب شیمیایی به علت داشتن مزایای فراوان و سادگی و مقرون

به صرفه بودن یک روش مناسب برای سنتز نانو ذرات منیزیا-سریا است.رسوب‌دهی یکی از قدیمی‌ترین فرایندهای مهندسی شیمی است که به صورت تجاری به کار می‌رود[۱۵]. اولین محصول شیمیایی خالص تولید شده توسط رسوب‌دهی زاج[۱] بود که ۱۵۰۰ سال قبل از میلاد مسیح توسط مصری‌ها انجام شد. اما می‌توان گفت رسوب‌دهی در قرن ۱۸ وقتی که Lowitz[۱۶] رفتار فوق اشباع محلول‌ها را بررسی می‌کرد، به طور علمی بیان شد.

به دلیل این که فرایند رسوب‌دهی نیاز به زمان طولانی و تجهیزات پیچیده و گرانقیمت ندارد، برای تولید تجاری مناسب است. هم‌چنین خواص مواد تولید شده مثل اندازه‌ی ذرات و خواص سطحی با این روش قابل کنترل است. از مزایای دیگر این روش، امکان کنترل دقیق ترکیب، تولید محصول همگن و خالص است[۱۸،۱۷].

سنتز به روش رسوب شیمیایی می‌تواند به دو صورت، رسوب دهی مستقیم[۲] (توسط افزودن محلول رسوب دهنده به محلول نمکی) و رسوب‌دهی معکوس[۳] (با افزودن محلول نمکی به محلول رسوب دهنده) انجام شود. تفاوت اصلی بین این دو روش سرعت تغییر pH محلول نمکی نسبت به زمان است. برای سنتز مواد چند کاتیونی روش رسوب‌دهی معکوس به علت ایجاد همگنی بالاتر مناسب‌تر است [۱۹]. بنابراین با توجه به مطالعات انجام شده و چون در تحقیقات قبلی از روش هم رسوبی معکوس برای سنتز نانو ذرات منیزیا-سریا استفاده نشده بود، در این تحقیق از این روش جهت سنتز نانو ذرات منیزیا-سریا استفاده شد.

بعضی از خواص فیزیکی مواد مثل توزیع اندازه‌ی ذرات و بلورک‌ها[۴]، سطح ویژه و مورفولوژی ذرات تاثیر زیادی بر روی خواص نهایی آن‌ها مانند خواص رئولوژیکی، خواص سیالیت، سرعت خشک شدن، چگالی بالک و واکنش-پذیری دارد. نظر به اینکه با تغییر شرایط فرایند رسوب دهی نانوذراتی با ترکیب شیمیایی، ساختار، اندازه ذرات، سطح ویژه و مورفولوژی متنوع قابل دست‌یابی است و در همه‌ی فرایندهای رسوب‌دهی، خواص ذرات رسوب داده شده اهمیت اساسی دارد بنابراین توجه زیادی بر روی طراحی روش سنتز ذرات انجام شده است. در این تحقیق نیز بررسی پارامترهای موثر در سنتز نانوذرات منیزیا-سریا به روش هم‌رسوبی امری قابل توجه به نظر می‌رسد.

با توجه به اینکه در روش هم رسوبی فاکتورهای متفاوتی از جمله دما و pH واکنش، غلظت محلول کاتیونی و سرعت هم زدن محلولبر روی خواص محصول نهایی تاثیرگذار می‌باشند، بررسی تمامی این فاکتورها و تاثیر متقابل آنها به منظور بهینه کردن امری زمان‌بر، پرهزینه و دشوار به نظر می‌رسد. بنابراین تحلیل نتایج با استفاده

---

[۱] alum

[۲] Normal- strike method

[۳] Reverse- strike method

[۴] crystallites

از روش‌های آزمایشی تجربی متداول کارآمد نخواهد بود. روش تاگوچی ترکیبی از شیوه‌های ریاضی و آماری برای استفاده در تحقیقات تجربی است. با استفاده از این روش می‌توان شرایطی که کمترین واریانس را داراست به عنوان شرایط بهینه معرفی کرد. در این روش به تعداد اندکی آزمایش نیاز است و با توجه به پرهزینه و زمان‌بر بودن آزمایش‌ها، نکته‌ی قابل توجهی می‌باشد. از این رو، در این پژوهش از روش تاگوچی برای بهینه‌سازی شرایط سنتز جهت سنتز نانو ذرات منیزیا-سریا با کوچکترین اندازه ذره، تعیین درصد مشارکت هر یک از پارامترها در آن و بررسی پاسخ درحالت بهینه استفاده شد.

با توجه به مطالب ذکر شده، در این پژوهش نانو ذرات منیزیا-سریا برای اولین بار به روش هم رسوبی معکوس سنتز شدند. و همچنین تاثیر سه عامل غلظت محلول کاتیونی،pH و دما به عنوان سه پارامتر مهم در تهیه نانو ذرات منیزیا-سریا به روش هم رسوبی بر اندازه ذرات پودر، به کمک روش تاگوچی بررسی شد. در تحقیقات قبلی از روش تاگوچی برای بررسی تاثیر عوامل موثر بر فرایند هم رسوبی استفاده نشده بود و در این تحقیق برای اولین بار از این روش استفاده شد.

در فصل دوم این گزارش، ابتدا خواص و کاربردهای نانو ذرات منیزیا و سریا بررسی شده و سپس به بررسی کاربردهای نانو ذرات منیزیا-سریا و روش‌های سنتز آن پرداخته شده است. در میان این روش‌ها، روش هم‌رسوبی به خاطر داشتن بعضی از ویژگی‌های شاخص به تفسیر توضیح داده شده است. سپس برخی از پارامترهای مهم و تاثیر گذار بر فرایند هم رسوبی از جمله دما، فوق اشباع، pH و سرعت هم زدن مورد بررسی قرار گرفت. در فصل سوم، پس از معرفی مواد اولیه استفاده شده در این پژوهش، به تجهیزات و دستگاه‌های آنالیزی و آزمایشگاهی مورد نیاز برای انجام این تحقیق و روش کار پرداخته شده است. در فصل چهارم، نتایج حاصل از بررسی تاثیر هر یک از پارامترهای طراحی تاگوچی به تفصیل مورد بحث و مطالعه قرار گرفته‌اند. تصاویر و نمودارهای بدست آمده از آزمایشات در این فصل گردآوری شده و نتیجه‌گیری در مورد هر یک از آنها ارائه شده است. به علاوه با استفاده از آنالیز واریانس (ANOVA)، درصد تاثیر هر پارامتر و اندازه ذره در شرایط بهینه محاسبه شده و در نهایت با آزمایش تایید کننده مقایسه شد. در فصل پنجم، نتیجه‌گیری نهایی و پیشنهادات این تحقیق بیان شده است.

فصل دوم

مروری بر منابع مطالعاتی