

محمد بن محمد
بن محمد بن محمد
بن محمد بن محمد
بن محمد بن محمد



دانشکده شیمی

گروه شیمی معدنی

پایان نامه کارشناسی ارشد

سنتز و شناسایی نانوکامپوزیت Ag-CeO_2 پلی متیل متاکریلات

نورا باقرپور

استاد راهنما:

دکتر اسماعیل سلیمانی

بهمن ۱۳۹۴

مقالات مستخرج شده از پایان نامه :

1. N. Bagherpour, E. Soleimani, “Synthesis and characterization of Ag-CeO₂/Poly(methylmetacrylate) nanocomposite”, 18th Iranian chemistry congress, 30 Aug – 1 Sep, 2015, Semnan University, p188
- 2 . N. Bagherpour, E. Soleimani, “ Synthesis and characterization of Ag-CeO₂ nanocomposite”, 18th Iranian chemistry congress, 30 Aug – 1 Sep, 2015, Semnan University, p187.

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

خدای را بسی شاکرم که از روی کرم پدر و مادری فداکار نصیبم ساخته تا در سایه
درخت پر بار وجودشان بیاسایم و از ریشه آنها شاخ و برگ گیرم و از سایه وجودشان
در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم.

والدینی که بوی نشان تاج افتخاری است بر سرم و نامشان ویلی است بر بونم چرا
که این دو وجود پس از پروردگار مایه هستی ام بوده اند و ستم را گرفتند و راه رفتن
را در این راهی زندگی پر از فراز و نشیب آموختند.

آموزگاری که برایم زندگی؛ بون و انسان بون را معنا کردند

حال این برگ سبزی است تحفه درویش تقدیم آنان....

به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه ایثار و از خود گذشتگان

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که در این سردترین روزگار ان بختی پشیمان است

به پاس قلب های بزرگشان که فریاد رس است و سرگردانی و ترس در پناهشان به شجاعت می گوید

و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند.

این مجموعه را به پدر و مادر عزیزم تقدیم می کنم.

تشکر می‌کنم

از خودهر و برادرانم به پاس دگرگی و تشویق

که بدون وجود این عزیزان طی این مسیر، رویایی بیش نبود.

تعهد نامه

اینجانب نورا باقرپور دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه سنتز و شناسایی نانو کامپوزیت $Ag-CeO_2$ پلی (متیل متاکریلات) تحت راهنمایی دکتر اسماعیل سلیمانی متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در این پژوهش نانوکامپوزیت Ag-CeO_2 / پلی متیل متاکریلات در طی سه مرحله تهیه شد. ابتدا نانو اکسید سریم از واکنش $\text{Ce(OAc)}_3 \cdot X \text{H}_2\text{O}$ در حضور سورفکتانت ستیل تری متیل آمونیم بروماید (CTAB) در محیط قلیایی سود به دست آمد. سپس از کاهش AgNO_3 به وسیله گلوکز در مجاورت اکسید سریم، نانو کامپوزیت Ag-CeO_2 بدست آمد. در مرحله سوم از پخش Ag-CeO_2 در متیل متاکریلات و به کمک آغازگر بنزوئیل پراکساید، نانوکامپوزیت پلیمری Ag-CeO_2 / پلی (متیل متاکریلات) تهیه شد. نانوذرات اکسید سریم، نانوکامپوزیت Ag-CeO_2 و نانوکامپوزیت پلیمری Ag-CeO_2 / پلی متیل متاکریلات به کمک تکنیک‌های طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری (FT-IR)، پراش پرتوی ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر زمینه (FE-SEM)، طیف‌سنج پراش انرژی پرتوی ایکس (EDX) شناسایی و تایید شدند. پایداری گرمایی نانوکامپوزیت پلیمری با استفاده از تکنیک‌های آنالیز گرمایی همزمان (TGA/DTG) و کالریمتر پیمایش تفاضلی (DSC) مورد ارزیابی قرار گرفت. فعالیت فتوکاتالیزوری نانو ذرات و نانو کامپوزیت پلیمری در تخریب رنگدانه آلی (متیل اورانژ) مورد بررسی قرار گرفت. بررسی آنالیزهای حرارتی بیانگر بهبود در رفتار گرمایی و دمای انتقال شیشه نانوکامپوزیت پلیمری در مقایسه با پلی (متیل متاکریلات) می‌باشد. نانوذرات اکسید سریم و نانوکامپوزیت Ag-CeO_2 خاصیت فتوکاتالیزوری خوبی در تخریب متیل اورانژ از خود نشان دادند.

کلمات کلیدی: نانوکامپوزیت Ag-CeO_2 ، نانوکامپوزیت پلیمری PMMA/Ag-CeO_2 ، پلیمراسیون رادیکال آزاد، پلی (متیل متاکریلات)، فتوکاتالیزور.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه

۲	۱-۱- فناوری نانو.....
۳	۱-۱-۱- کاربردهای نانو فناوری.....
۴	۱-۱-۲- روش های ساخت نانو ذرات.....
۴	۱-۱-۲-۱- سل - ژل.....
۵	۱-۱-۲-۲- هیدروترمال.....
۶	۱-۱-۲-۳- ترسیب شیمیایی.....
۶	۱-۲- نانو ذرات اکسید سریم.....
۷	۱-۲-۱- روش های سنتز نانو ذرات اکسید سریم.....
۸	۱-۳- نانوکامپوزیت ها.....
۱۰	۱-۳-۱- روش ساخت نانو کامپوزیت ها.....
۱۱	۱-۳-۱-۱- آلیاژ سازی مکانیکی.....
۱۱	۱-۳-۱-۲- سل - ژل.....
۱۲	۱-۳-۱-۳- پاشش حرارتی.....

- ۴-۱- نانو کامپوزیت پلیمری..... ۱۳
- ۴-۱-۱- مزایای نانو کامپوزیت های پلیمر..... ۱۴
- ۴-۱-۲- ساخت کامپوزیت نانوذرات / پلیمر..... ۱۴
- ۴-۱-۲-۱- پلیمریزاسیون درجا..... ۱۴
- ۴-۱-۲-۲- پلیمریزاسیون توده ای درجا..... ۱۵
- ۵-۱- پلی متیل متا کریلات..... ۱۶
- ۶-۱- آغازگر..... ۱۷
- ۷-۱- پایدار سازی سطح نانوذرات..... ۱۸
- ۷-۱-۱- اصلاح سطح نانوذرات..... ۱۹
- ۷-۱-۱-۱- اصلاح فیزیکی..... ۱۹
- ۷-۱-۲-۱- اصلاح شیمیایی..... ۲۰
- ۸-۱- کاتالیزور نوری..... ۲۰
- ۸-۱-۱- معرفی کاتالیزورهای نوری..... ۲۱
- ۸-۱-۲- ساز و کار و عملکرد کاتالیزورهای نوری..... ۲۲
- ۸-۱-۳- خاصیت کاتالیزور نوری نانوذرات اکسید سریم..... ۲۳
- ۸-۱-۴- رنگدانه های آزو..... ۲۴

۹-۱- تأثیر نقره بر بهبود خواص نانو کامپوزیت‌ها..... ۲۵

فصل دوم بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده..... ۳۲

۲-۲- دستگاه‌های آنالیز و شناسایی..... ۳۳

۲-۲-۱- پراش پرتوی ایکس ۳۳

۲-۲-۲- طیف‌سنج تبدیل فوریه زیر قرمز ۳۳

۲-۲-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی زمینه نشری و طیف‌سنج پراش انرژی پرتوی

ایکس..... ۳۳

۲-۲-۴- دستگاه آنالیز حرارتی همزمان و کالریمتر روبشی تفاضلی..... ۳۴

۲-۲-۵- فتورآکتور..... ۳۴

۲-۲-۶- طیف سنج فرابنفش- مرئی..... ۳۵

۲-۳- سنتز نانوذرات اکسید سریم..... ۳۵

۲-۴- سنتز نانو کامپوزیت $Ag-CeO_2$ ۳۵

۲-۵- تهیه نانو کامپوزیت پلیمری $Ag-CeO_2/PMMA$ ۳۶

۲-۶- تهیه پلی‌متیل متاکریلات..... ۳۶

۲-۷- بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری.....۳۷

فصل سوم بحث و نتیجه گیری

۳-۱- بررسی الگوی پراش پرتوی X.....۴۱

۳-۲- بررسی طیف بینی ارتعاشی FT-TR.....۴۴

۳-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی.....۴۷

۳-۴- آنالیز حرارتی همزمان (TGA/DTG).....۵۱

۳-۵- آنالیز حرارتی DSC.....۵۴

۳-۶- خاصیت فتوکاتالیزوری.....۵۷

۳-۷- نتیجه گیری نهایی.....۵۹

۳-۹- آینده نگری.....۶۱

۳-۱۰- منابع.....۶۲

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱ نحوه آرایش یون‌های سریم و اکسیژن در سلول واحد اکسید سریم..... ۷
- شکل ۲-۱ شکل‌های مختلف نانو کامپوزیت Intra-type, Inter-type, Intra/Inter-type و Nano/nano..... ۱۰
- شکل ۳-۱ تصویر شماتیکی روش تولید آلیاژسازی مکانیکی..... ۱۱
- شکل ۴-۱ تصویر شماتیکی روش تولید سل-ژل..... ۱۲
- شکل ۵-۱ تصویر شماتیکی روش پاشش حرارتی..... ۱۳
- شکل ۶-۱ مسیر تهیه متیل متاکریلات از مواد اولیه آن..... ۱۶
- شکل ۷-۱ شماتیکی از مراحل تخریب فتوکاتالیزوری..... ۲۲
- شکل ۸-۱ ساختار گسترده متل اورانژ..... ۲۴
- شکل ۹-۱ مراحل سنتز مینی امولوسیون پیکرینگ نانوذرات اکسید سریم..... ۲۷
- شکل ۳-۱ شمای سنتز نانوذرات CeO_2 ۴۰
- شکل ۳-۲ شمای سنتز نانو کامپوزیت Ag-CeO_2 ۴۱
- شکل ۳-۳ شمای سنتز نانو کامپوزیت پلیمری $\text{Ag-CeO}_2 / \text{PMMA}$ ۴۱
- شکل ۳-۴ طیف XRD نانوذرات اکسید سریم..... ۴۳
- شکل ۳-۵ طیف XRD نانو کامپوزیت Ag-CeO_2 ۴۳
- شکل ۳-۶ طیف XRD نانو کامپوزیت پلیمری $\text{Ag-CeO}_2 / \text{PMMA}$ ۴۴
- شکل ۳-۷ طیف FT-IR نانو کامپوزیت Ag-CeO_2 ۴۵
- شکل ۳-۸ طیف FT-IR پلی (متیل متاکریلات)..... ۴۶
- شکل ۳-۹ طیف FT-IR نانو کامپوزیت پلیمری $\text{Ag-CeO}_2 / \text{PMMA}$ ۴۷
- شکل های ۳-۱۰ تصاویر FE-SEM نانوذرات کامپوزیت Ag-CeO_2 در مقیاس‌های الف) 500 nm (ب) $1 \mu\text{m}$ ۴۸
- شکل های ۳-۱۱ تصاویر FE-SEM نانوذرات کامپوزیت پلیمری $\text{Ag-CeO}_2 / \text{PMMA}$ در مقیاس‌های الف) 500 nm (ب) $1 \mu\text{m}$ ۴۹
- شکل ۳-۱۲ نمودار EDX نانو کامپوزیت پلیمری $\text{Ag-CeO}_2 / \text{PMMA}$ ۵۰
- شکل ۳-۱۳ نمودار TGA/DTA پلی متیل متاکریلات..... ۵۳

- شکل ۳-۱۴ نمودار TGA/DTA نانوکامپوزیت پلیمری Ag-CeO₂/PMMA..... ۵۴
- شکل ۳-۱۵ نمودار DSC پلی(متیل متاکریلات)..... ۵۵
- شکل ۳-۱۶ نمودار DSC نانوکامپوزیت پلیمری Ag-CeO₂/PMMA..... ۵۶
- شکل ۳-۱۷ نمودار درصد تخریب فتوکاتالیزور بر حسب زمان..... ۵۸

جداول

- جدول ۱-۲: مواد شیمیایی مورد استفاده..... ۳۲
- جدول ۲-۲: درصد تخریب فتوکاتالیزورها در برابر رنگدانه متیل اورانژ..... ۳۸
- جدول ۱-۳: اندازه متوسط ذرات بر اساس الگوی پراش پرتو X..... ۴۲
- جدول ۲-۳: نمودار EDX مربوط به نانوکامپوزیت پلیمری Ag-CeO₂ /PMMA..... ۵۰
- جدول ۳-۳: دمای انتقال شیشه و مقاومت حرارتی نانوکامپوزیت‌های پلیمری..... ۶۱
- جدول ۴-۳: مقایسه درصد تخریب فتوکاتالیزورها..... ۶۱

فصل اول

مقدمه

مقدمه

فناوری نانو^۱ واژه ای است کلی که به تمام فناوریهای پیشرفته در عرصه کار با مقیاس نانو اطلاق می شود. معمولاً منظور از مقیاس نانو، ابعادی در حدود 1 تا 100 نانومتر می باشد. (یک نانومتر یک میلیاردیم متر است) [۱]. اولین جرعه فناوری نانو (البته در آن زمان هنوز به این نام شناخته نشده بود) در سال ۱۹۵۹ زده شد. در این سال ریچارد فاینمن^۲ طی یک سخنرانی با عنوان «فضای زیادی در سطوح پایین وجود دارد» ایده فناوری نانو را مطرح ساخت. وی این نظریه را ارائه داد که در آینده های نزدیک می توانیم مولکول ها و اتم ها را به صورت مسقیم دستکاری کنیم. واژه فناوری نانو اولین بار توسط نوریوتاینگوچی^۳ استاد دانشگاه علوم توکیو در سال ۱۹۷۴ بر زبانها جاری شد. او این واژه را برای توصیف ساخت مواد (وسایل) دقیقی که ابعاد آنها در حد نانومتر می باشد، به کار برد. در سال ۱۹۸۶ این واژه توسط کی اریک درکسلر^۴ در کتابی تحت عنوان: "موتور آفرینش: آغاز دوران فناوری نانو" بازآفرینی و تعریف مجدد شد. وی این واژه را به شکل عمیق تری در رساله دکترای خود مورد بررسی قرار داده و بعدها آن را در کتابی تحت عنوان "نانوسیستم ها ماشین های مولکولی چگونگی ساخت و محاسبات آن ها" توسعه داد [۱].

۱-۱- فناوری نانو

در حال حاضر فناوری نانو به عنوان یکی از فناوریهای برتر در زمینه های مختلف علوم شامل فیزیک، شیمی، زیست شناسی و غیره و نیز علوم کاربردی از جمله مهندسی های مکانیک، برق و الکترونیک، مواد، پزشکی، محیط زیست و غیره جایگاه ویژه ای را به خود اختصاص داده است [۱].

1. Nano
2. Richard Feynman
3. Norio Taniguchi
4. k. Eric Drexler

نانو فناوری ساخت مواد، قطعات و سامانه های مفید در مقیاس طولی نانومتری و بهره‌برداری از خصوصیات و پدیده‌های جدید حاصل از آن مقیاس است. به عبارت دیگر نانو فناوری شامل کلیه فعالیتها با توانایی کنترل اتمها و مولکول ها جهت ساخت مواد با خواص مطلوب است [۱].

۱-۱-۱- کاربرد های نانو فناوری

مفاهیم جدید نانو فناوری چنان وسیع هستند که احتمالاً علم و فناوری را با روش های غیر قابل پیش بینی تغییر می دهند. اکنون تنها شمایی مبهم از فرصت ها و منافع که نانو ساختار سازی برای بشر فراهم کرده است مشاهده می شود. محصولات نانو فناوری موجود عبارت اند از [۲]:

لاستیک هایی با پوشش های مقاوم تولید شده از خاک رس معدنی با پلیمر ها ، نانوداروها با ویژگی های رهایش بسیار کنترل شده ، چاپ با کیفیت بسیار عالی با استفاده از ذرات در مقیاس نانو متر با بهترین خصوصیات رنگ ها و رنگدانه ها [۲].

همچنین بسیاری از کاربرد های دیگر که در آینده می توان برای فناوری نانو برشمرد عبارت اند از [۲]:

- صنایع هوانوردی و اتوماسیون
- الکترونیک و ارتباطات
- مواد
- درمان ، بهداشت و علوم زیستی
- ساخت و تولید
- فناوری های مرتبط با انرژی
- کاوش در فضا
- محیط زیست

۱-۱-۲- روش های ساخت نانو ذرات

در دهه اخیر پیشرفت قابل توجهی در تولید نانوذرات صورت گرفته که نتیجه آن، تکمیل روش های مختلف برای تولید تجاری نانوذرات، مانند فرآیندهای بر پایه حالت جامد، مایع، گاز یا ترکیبی از آنها بوده است. در جدول زیر انواع روش های تولید نانوذرات بر پایه فازهای جامد، مایع و بخار نشان داده شده است [۲].



در ادامه به طور خلاصه برخی از روشهای کاربردی توضیح داده می شود:

۱-۱-۲-۱- سل ژل

روش سل ژل^۱ دو واکنش پی در پی است که در مرحله اول سل (محلول همگن) تهیه شده و سپس ژل (مولکول های سنگین سه بعدی پلیمری) تبدیل می شود. این روش به دو صورت آلکوکسیدی و غیر

1. Sol-gel

آلکوکسیدی انجام می‌شود. در روش غیر آلکوکسیدی از نمک‌های غیرالکوکسیدی از نمک‌های غیر آلی مانند نیترات، کلرید، استات و کربنات و در روش آلکوکسیدی از آلکوکسیدهای فلزی به عنوان مواد شروع کننده استفاده می‌شود. در ابتدا پیش ماده تحت آب کافت (در حلال الکل به همراه آب و کاتالیزور) به سل تبدیل می‌شود و در ادامه تشکیل سیستم دو فازی ژل مانندی که شامل هردو فاز مایع و جامد است را می‌دهد. با به کار بردن کاتالیزورهای اسیدی، سرعت آب کافت افزایش یافته و محصول به صورت بلوری به دست می‌آید. با استفاده از کاتالیزور بازی، سرعت مرحله‌ی مایع شدن زیاد شده و محصول پودری می‌شود. در مواردی که کسر حجمی ذرات کم است، بعد از تشکیل رسوب، مایع اضافی سر ریز می‌شود. برای شتاب دادن به فرایند جدا سازی فازها می‌توان از روش گریز دادن^۱ استفاده کرد. مایع اضافی را با خشک کردن حذف می‌کنند. به علت سرعت تشکیل بالا، محصول حاصل از روش سل-ژل بی‌شکل است و برای بهبود خواص مکانیکی و پایدارتر شدن ساختار محصول، در دمای بالا حرارت داده می‌شود تا به ذرات بلور تبدیل شود. برای شستشوی محصول از آب دوبار تقطیر شده استفاده می‌شود. این روش دارای مزایایی از قبیل سهولت انجام واکنش، ارزان بودن، خلوص و همگنی محصول است [۴-۳].

۱-۱-۲-۲- هیدروترمال

روش حلال دمایی شامل واکنش‌های شیمیایی در محیط آلی و روش هیدروترمال^۲، روش آب دمایی شامل واکنش‌های در محیط آبی می‌باشد. معمولاً در ادامه برای بلورینگی بیشتر، نمونه تحت حرارت قرار می‌گیرد [۳].

1. Centrifuge
2. Hydrothermal

۱-۱-۲-۳- ترسیب شیمیایی

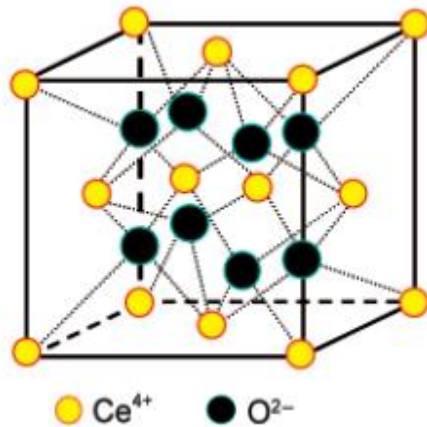
یکی از قدیمی‌ترین روشها برای سنتز نانوذرات روش هم‌رسوبی^۱ می‌باشد. فرایند هم‌رسوبی شامل مراحل هم‌زمان هسته‌زایی^۲ و رشد^۳ می‌باشد. نظریه هم‌رسوبی یک موضوع مهم می‌باشد که بررسی زیادی پیرامون آن صورت گرفته است. عبارتی دیگر روش هم‌رسوبی تشکیل محصولات کم محلول تحت شرایط فوق اشباع می‌باشد. این شرط سبب می‌شود، مرحله کلیدی برای تشکیل هسته نانو ذرات آغاز شود. فرایندهای بعدی شامل آماده‌سازی و تجمع استوالد بطور چشمگیری تحت تاثیر اندازه، شکل و خواص محصولات قرار خواهد گرفت [۵].

۱-۲- نانو ذرات اکسیدسریم

اکسید سریم (CeO_2 ، سریا) یک اکسید فلزی از دسته لانتانیدها می‌باشد. به واسطه انرژی پتانسیل اکسایش- کاهش سریم (III) و سریم (IV) می‌تواند در یک چرخه آسان بین این دو حالت اکسیداسیون را نشان می‌دهد [۶].

بطور کلی، اکسید سریم در ساختار بلوری فلوریت^۴ متبلور می‌شود. ساختار سلول واحد آن مکعبی مرکز وجوه پر^۵ که در آن کاتیون‌ها و آنیون‌ها شبکه‌های هشت وجهی را ایجاد می‌کنند. در ساختاری که در شکل زیر آورده شده به خوبی مشاهده می‌شود که هر کاتیون (سریم) توسط هشت آنیون نزدیک خود (اکسیژن) و هر آنیون (اکسیژن) توسط چهار کاتیون (سریم) نزدیک به خود احاطه شده و تشکیل یک سلول واحد را می‌دهند [۷].

-
1. Co-precipitation
 2. Nucleation
 3. Growth
 4. fluorite
 5. face-centered cubic



شکل ۱-۱ نحوه آرایش یون‌های سریم و اکسیژن در سلول واحد اکسید سریم

اکسید سریم محدوده اختلاف نوار انرژی گسترده ($E_g = 3.19 \text{ eV}$)، و ثابت دی الکتریک بالا ($\epsilon = 24.5$) دارد، که این ویژگیها مفید می‌باشد برای برنامه های کاربردی از جمله فن آوری های جدید مرتبط با برنامه های کاربردی در زمینه های محیط زیست و انرژی، مانند اکسید جامد پیل های سوختی، سنسور گاز، مسدود کننده نور ماوراء بنفش و گرم‌های ضد آفتاب و لوازم آرایشی و زمینه های پزشکی. از کاربردهای مهم اکسید سریم استفاده از آن بعنوان فتوکاتالیست/کاتالیست برای تخریب آلاینده های شیمیایی و جذب بسیار کارآمد برای حذف رنگ دانه ها می‌باشد [۸].

۱-۲-۱- روشهای سنتز نانوذرات اکسید سریم

سنتز ساختارهای اکسید سریم که دارای ابعاد نانو باشد اولین بار توسط ماتیجویک^۱ و همکارانش در سال ۱۹۸۷ گزارش شده است [۹]. تولید نانو ذرات سریم را می‌توان از روش‌های متفاوتی بدست آورد. روشهای همچون، الکتروسنتز، چگالش گازی، تکنیک هیدروترمال، رسوب گذاری همگن، روش گدازش، سنتز مکانوشیمیایی نرم، سنتز در دمای اتاق، سل ژل و رسوب شیمیایی [۱۰].

نانو اکسید سریم به فرم‌های نانو سیم، نانو میله و نانو لوله ها مورد مطالعه قرار گرفته است که هر کدام از آنها با توجه به خواص فیزیکی خود در برنامه های کاربردی مورد استفاده قرار گرفته است. جهت دستیابی به نانوبلور سریا کنترل عوامل مختلف از جمله سورفکتانت، دما، حلال و غلظت واکنش حائز اهمیت می‌باشد [۷].

سان^۱ و همکارانش، برای اولین بار نانوسیم‌های پلی کریستالی اکسید سریم، با استفاده از سدیم بیس (۲)-اتیل هگزیل)سولفوسوکسینات^۲ بعنوان سورفکتانت در محیط قلیایی سنتز کرده اند. روش بکار گرفته شده آسان، کم هزینه و قابل تکرار می‌باشد [۱۱]. گروه لی^۳، نانو میله های تک کریستالی اکسید سریم با صفحات کریستالی خوبی توسط روش هیدروترمال سنتز کرده اند. در این کار از محلول آبی سریم نیترات در مقدار مشخصی سود استفاده شد. فرایند هیدروترمال در محفظه اوتوکلاو در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت فشار به مدت ۱۰ ساعت انجام شد [۱۲]. دارودی^۴ و همکارانش در سال ۲۰۱۴، نانو پودر اکسید سریم را به روش سل-ژل با واسطه سبز در محلول آبی سنتز کرده اند. در این کار نشاسته به عنوان حد واسط جدید برای سنتز نانوسریم در محلول آبی انتخاب شد. نشاسته ترکیبی قابل دسترس، سازگار با محیط زیست و مقرون به صرفه در مقایسه با تثبیت کننده های دیگر می‌باشد. در این کار یک مسیر آسان، همگن و اصلاح شده سل-ژل برای تهیه نانو سریم اعمال شد [۱۳].

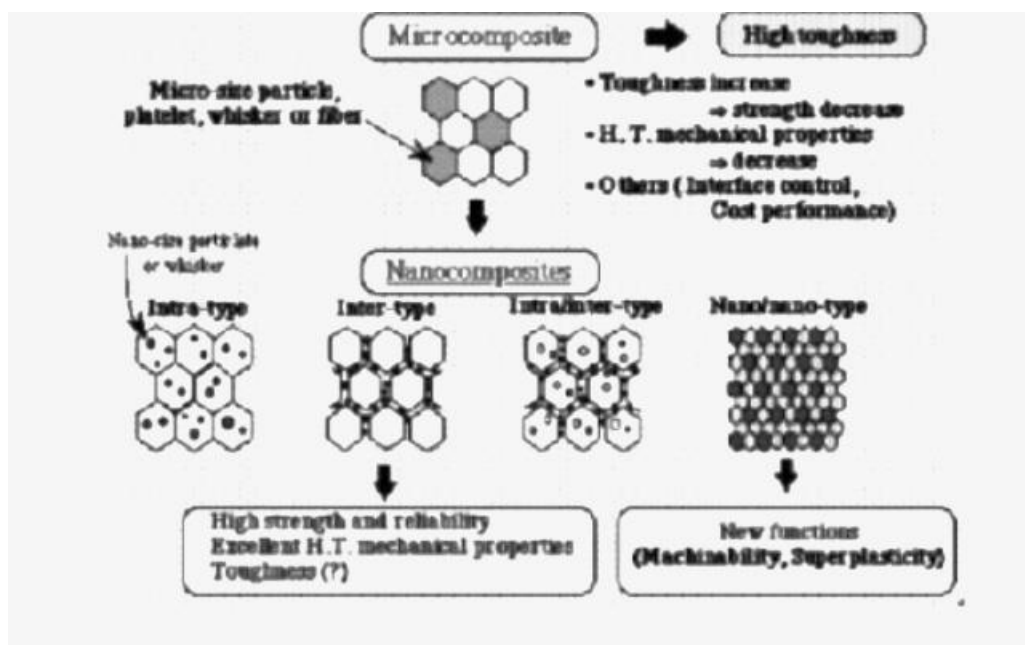
۱-۳- نانوکامپوزیت ها

مواد نانوکامپوزیتی در سال های اخیر در علوم محض و مهندسی مورد بررسی و تحقیق زیادی قرار گرفته اند. بهترین مثال برای نانوکامپوزیت های طبیعی بافت استخوان است که از فاز زمینه سرامیکی و تقویت کننده های آلی تشکیل شده است. این مواد به دلیل تنوع زیادی که دارند میتوانند کاربردهای فراوانی

1.Sun
2. sodiumbis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate
3.Li
4. Darroudi

داشته باشند علت اینکه این مواد نسبت به کامپوزیت های متداول خواص ویژه و مطلوب تری را از خود نشان می دهند این است که نیروهای بین سطح مشترک تقویت کننده و زمینه در یک نانوکامپوزیت، به علت ابعاد نانومتری ذرات تقویت کننده، نسبت به اندازه این نیروها در یک کامپوزیت معمولی قوی تر می باشند [۱۴]. نانوکامپوزیت ها از دو قسمت اصلی زمینه (ماتریس) و تقویت کننده تشکیل شده است که زمینه از لحاظ جنس پلیمری، فلزی و سرامیکی می باشد. هر یک از این نوع کامپوزیت ها بر اساس خواصی که دارند، کاربرد های متفاوتی نیز خواهند داشت. کامپوزیت های زمینه پلیمری، از یک رزین پلیمری (پلاستیک تقویت شده مولکول درشت) به عنوان زمینه با رشته ایی به عنوان عامل تقویت کننده تشکیل شده است. از ویژگیهای این دسته از کامپوزیت ها، کاربرد متنوع و گسترده، خواص خوب در دمای محیط، سهولت ساخت و هزینه کم است. در کامپوزیت های زمینه فلزی زمینه دارای یک فلز انعطاف پذیر می باشد. برتری های این نوع کامپوزیت نسبت به کامپوزیت های زمینه پلیمری دمای عملکرد بالاتر، عدم اشتعال و مقاومت بیشتر در برابر تهاجم سیالات آلی است. البته لازم به ذکر است این نوع کامپوزیت ها نسبت به کامپوزیت های زمینه پلیمری هزینه تولید بیشتری داشته و در نتیجه استفاده از آنها نیز محدودتر است. دسته سوم کامپوزیت ها، کامپوزیت های زمینه سرامیکی می باشد. این دسته از کامپوزیت ها بدلیل مقاومت عالی در برابر اکسایش در دمای بالا، با وجود احتمال شکست ترد، بهترین گزینه برای استفاده در دماهای زیاد و تنش های شدید هستند. به ویژه در قطعات مهندسی که می بایست استحکام در دمای بالا داشته باشند. کامپوزیت های زمینه سرامیکی تنها کامپوزیت هایی هستند که بالای 900 درجه سانتی گراد استحکام خود را حفظ می کنند. فاز نانو ساختار به کار رفته در نانوکامپوزیت میتواند از نانو مواد صفر بعدی (مانند نقاط کوانتومی)، یک بعدی (مانند نانوتیوب ها و نانو سیم ها)، دوبعدی (مانند نانو پوشش ها) و سه بعدی (مانند نانو ساختارها) تشکیل شود. به طور کلی نانو کامپوزیت ها میتوانند خواص بهبود یافته مکانیکی، الکتریکی، نوری، الکتروشیمیایی، کاتالیستی و ساختاری از خود نشان دهند [۱۶-۱۴].

کامپوزیت ها با داشتن آرایش های مولکولی متفاوت، کاربردهای وسیع تر و جدیدتری را تجربه خواهند کرد. از جمله خواص مهم کامپوزیت ها، استحکام زیاد در عین وزن کم، مقاومت بالا در برابر خوردگی و خاصیت جذب امواج راداری است. این خاصیت به منظور ساخت هواپیماها و زیردریایی هایی که به وسیله رادار قابل شناسایی نیستند، مورد استفاده قرار می گیرد. نانوکامپوزیت ها از نظر ساختاری نیز میتوانند به صورت های مختلفی باشند. همانطور که در شکل زیر دیده میشود، نانوکامپوزیت ها می توانند به شکل های مختلف باشند، که در شکل ۱-۲ انواع مختلف آن آورده شده است [۱۴].



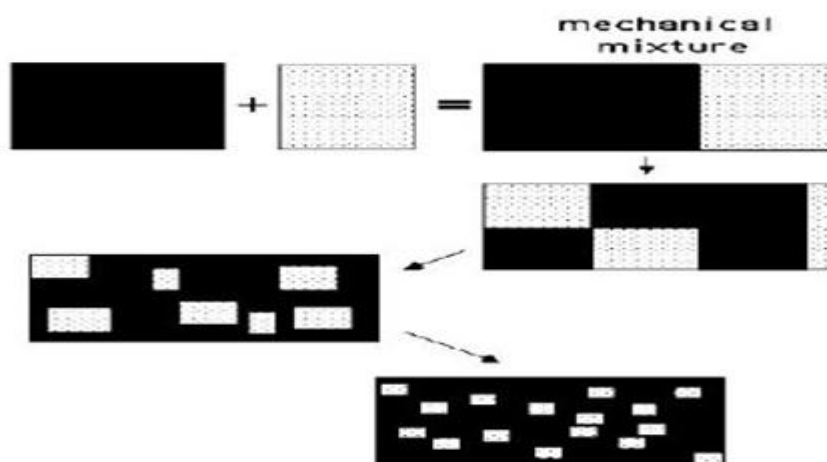
شکل ۱-۲ شکل های مختلف نانو کامپوزیت Intra-type, Inter-type, Intra/Inter-type و Nano/nano

۱-۳-۱- روش ساخت نانو کامپوزیت ها

نانوکامپوزیت ها معمولاً به روش های مختلفی تولید می شوند. در ادامه به برخی از این روش های مرسوم اشاره می شود.

۱-۳-۱-۱- آلیاژ سازی مکانیکی

آسیاب کردن مکانیکی، فرآیندی است که به طور معمول در صنایع متالورژی پودر و فرآیند های کانه آرایایی استفاده میشود. در آسیاب کردن مکانیکی، مخلوطی از پودرهای اولیه را، که یا از پیش مخلوط شده یا در محفظه آسیاب مخلوط میشوند، در یک اتمسفر محافظت شده آسیاب میکنند. آلیاژسازی مکانیکی معمولا برای تولید ذرات کوچک مانند اکسیدها و کاربیدها به کار می‌رود. در شکل ۳-۱ شماتیکی روش تولید آلیاژهای فلزی نشان داده شده است [۱۷].

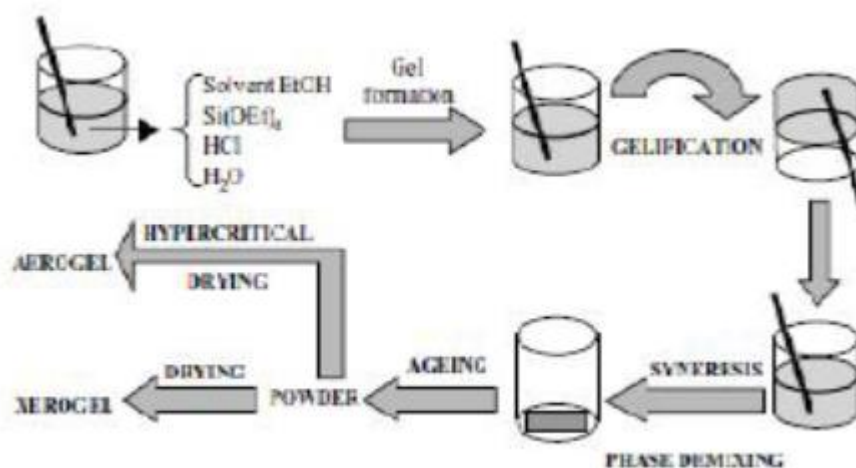


شکل ۳-۱ تصویر شماتیکی روش تولید آلیاژسازی مکانیکی

۱-۳-۱-۲- سل - ژل

روش سل - ژل یک فرایند صنعتی قدیمی است که در ابتدا برای تولید نانو ذرات کلوییدی از فاز مایع به کار می‌رفته و اخیرا برای تولید نانو مواد پیشرفته و پوشش ها مورد استفاده قرار گرفته است. فرآیند سل - ژل به خصوص برای سنتز نانو ذرات اکسیدی و نانو پودر های کامپوزیتی بسیار مناسب است. آئروژل ها که دارای ساختار بسیار متخلخلی هستند، میتوانند ماده ی مناسبی برای تولید نانو کامپوزیت ها باشند. آئروژل های تولید شده بوسیله روش سل - ژل دارای چگالی کم (در حدود $0.4/4001 \text{gr/cm}^3$ تا

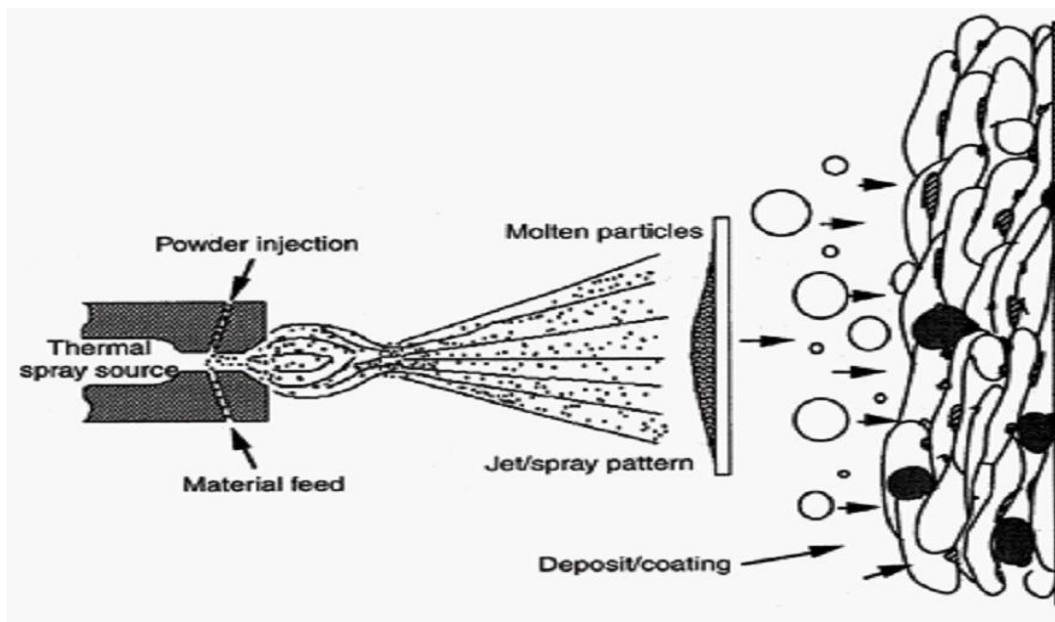
0,5)، تخلخل زیاد و حفرات نانو سائز می‌باشد. در نانو کامپوزیت‌ها از آئروژل به عنوان زمینه (به عنوان مثال سیلیکا آئروژل‌ها) استفاده می‌شود و سپس با انتقال یک ترکیب به داخل حفرات، کامپوزیت مورد نظر ساخته می‌شود. در شکل ۴-۱ شمای کلی مراحل مختلف این فرآیند نشان داده شده است [۱۷].



شکل ۴-۱ تصویر شماتیکی روش تولید سل-ژل

۳-۱-۳-۱- پاشش حرارتی

روش پاشش حرارتی یک روش متداول برای ایجاد پوشش‌های نانو ساختاری می‌باشد. در این روش پس از ذوب شدن پودر های نانو کریستالی و پاشش آنها بر روی سطح، این لایه ایجاد شده سریعاً سرد می‌شود. این انجماد سریع باعث خواهد شد که پوشش ایجاد شده نانو کریستالی بوده و غالباً ساختاری آمورف داشته باشد. در شکل ۵-۱ شمای کلی فرآیند پاشش حرارتی نشان داده شده است [۱۷].



شکل ۱-۵ تصویر شماتیکی روش پاشش حرارتی

۱-۴- نانو کامپوزیت پلیمری

در چند دهه اخیر نانو کامپوزیت های آلی-معدنی در عرصه علم و صنعت توجه بسیاری را به خود جلب کرده اند. با افزودن مقادیر بسیار کم، در مقیاس نانو متر، افزودنی ها و پرکننده هایی مانند خاک رس به جای کامپوزیت های عادی، خواص حرارتی و مکانیکی آن ها بهبود می یابد. بهبود این خواص، زمانی که ذرات به صورت پراکنشی لایه ای در بستر پلیمر پراکنده شوند، به حداکثر ممکن می رسد زیرا این مواد با هم خواص هم افزایی^۱ غیر قابل انتظاری نشان می دهند [۱۸].

این مواد خواص مکانیکی کاهش عبور پذیری، کاهش قابلیت آتش گیری، تخریب حرارتی و محیطی پلیمر را بسیار بهتر می کنند. با افزودن درصد ناچیزی از این مواد، کامپوزیتی با مدول، استحکام و مقاومت حرارتی بسیار بالا حاصل می شود. همچنین توانایی تخریب پلیمر های زیست تخریب^۲ پذیر نیز با حضور خاک رس افزایش می یابد [۱۹].

1- Synergistic
2-Biodegradable

۱-۴-۱- مزایای نانو کامپوزیت های پلیمر

- به صورت خلاصه نانو کامپوزیت های پلیمری مبتنی بر ذرات معدنی بهبود قابل توجهی نشان داده اند در [۱۸]:
- خواص مکانیکی
- پایداری حرارتی
- الکتریکی.

۱-۴-۲- ساخت کامپوزیت نانو ذرات / پلیمر

سه روش کلی برای پراکنده کردن نانو ذرات در ماتریس پلیمری وجود دارد. اولین روش، روش مستقیم است که در این روش مخلوط پلیمر و نانو ذرات یا به عنوان فاز جدا و یا در محلول یا هم ترکیب می شوند. روش دوم پلیمریزاسیون درجا در حضور نانو ذرات است. روش سوم تشکیل همزمان نانو ذرات و پلیمریزاسیون درجا است. حالت آخر منجر به تشکیل نانو کامپوزیت های هیبریدی به دلیل امتزاج پذیری خوب دو فاز می گردد [۱۴].

۱-۴-۲-۱- پلیمریزاسیون درجا

چندین مزیت در استفاده از روش پلیمریزاسیون درجا^۱ وجود دارد، از جمله سهولت در کارایی، سرعت در روند انجام پلیمریزاسیون، تولید محصولات نهایی را می توان نام برد. به طور کلی پلیمریزاسیون درجا شامل سه مرحله پیوسته است؛ تهیه مواد افزودنی در مقیاس نانو، اصلاح سطح مناسب، و در آخر مواد افزودنی اصلاح شده در منومر(ها) پراکنده می شود. پس از آن نانو کامپوزیت در طول پلیمریزاسیون درجا تشکیل می شوند. مهمترین عوامل موثر بر خواص کامپوزیت ها پراکندگی و میزان چسبندگی بین مواد پرکننده و

1. In Situ Polymerization

پلیمر ست. ذرات معدنی زمانی در ماتریس پلیمری بصورت همگن پراکنده می‌شوند که آنها با عوامل جفت کننده اصلاح شده باشند.

در این روش نانوکامپوزیت تهیه شده از طریق هتروفاژ^۱ (از جمله امولسیون، امولسیون آزاد امولسیفایر، مینی امولسیون، و پلیمریزاسیون پراکندگی) در حضور نانو ذرات سیلیکا و دانه ها به عنوان پرکننده، روش‌های متفاوتی از پلیمریزاسیون درجا از آنچه که در قبل ذکر شده است وجود دارد (پلیمریزاسیون همگن، به عنوان مثال توده‌ای و پلیمریزاسیون محلولی)[۲۰]. کاش‌واگی^۲ و همکارانش نانوکامپوزیت PMMA/سیلیکا را توسط روش پلیمریزاسیون رادیکالی درجا از منومر MMA و کلونید سیلیکا تهیه کرده‌اند [۲۱].

۱-۴-۲-۲- پلیمریزاسیون توده‌ای درجا

پلیمریزاسیون متشکل از مولکول‌های منومر، نانوذرات و شروع کننده می‌باشد، یعنی دیگر حلالی در کار نیست. که با شروع سوسپانسیون ذرات در مونومر مناسب، باعث غلبه بر بسیاری از مشکلات ترکیب پیش ساخته پلیمر و ذرات می‌شود. این روش به عنوان پلیمریزاسیون درجا توده‌ای^۳ شناخته می‌شود و اجازه می‌دهد تا میزان بالایی از پلیمر خالص تهیه شود. نانوکامپوزیت های پلیمری از پلی‌متیل متاکریلات و نانوذرات مختلفی مانند؛ اکسید روی، دی اکسید تیتانیوم، دی اکسید زیرکونیوم، دی اکسید سیلیکون و نیتريد آلومینیوم توسط پلیمریزاسیون توده‌ای درجا تهیه گردید. پلیمریزاسیون با استفاده از آغازگر^۴ AIBN انجام شده است. نانوذرات سنتز شده پیش از پلیمریزاسیون توسط الکیل فسفونیک اسیدها اصلاح سطح شده و توسط آغازگر AIBN عمل پلیمریزاسیون توده‌ای درجا انجام شد. حضور نانوذرات در پیشبرد فرایند پلیمریزاسیون نشان از تاثیر مستقیم این نانوذرات دارد [۲۲].

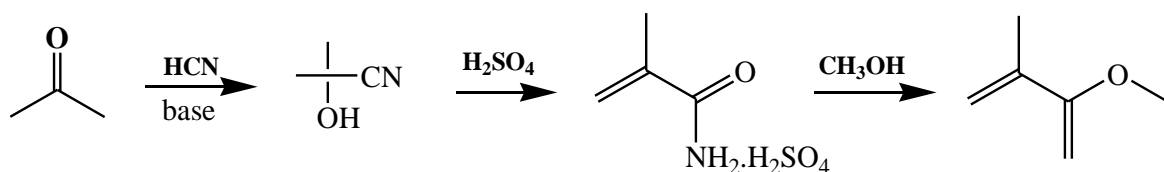
1. Heterophase
2. Kashiwagi
3. In-situ bulk polymerization
4. 2,2'-azobis(isobutyronitril)(AIBN)

روش پلیمریزاسیون رادیکال توده‌ای درجا نشان از کارآمدی در سنتز نانوکامپوزیت‌های پلیمری با توجه به روش آسان و خواص عالی آن می‌باشد.

۱-۵- پلی متیل متا کریلات

در سال‌های گذشته، تمایل به استفاده از پلیمرهای ترموپلاستیک مانند پلی کربنات (PC)، پلی متیل متا کریلات (PMMA)، و پلی اتیلن پلی تترافلورواتین (PTFE) در برنامه‌های کاربردی متنوع صنعتی به دلیل وزن کم و شفافیت بالا افزایش یافته است [۲۴]. پلیمرهای اکریلیک (پلی متیل متا کریلات)، از خود خواص نوری و مقاومت در برابر آب و هواهای گوناگون را بخوبی نشان می‌دهند. یعنی وقتی در معرض تماس با شرایط جوی قرار می‌گیرند، مقاومت بالایی دارند و در برابر هوازگی و شرایط محیطی (دما، فشار و رطوبت یا بخار آب) بسیار مقاوم می‌باشند [۲۵]. پلی متیل متا کریلات یکی از اعضای مهم خانواده پلی اکریلیک و متا کریلیک استرها می‌باشد [۲۶].

متیل متا کریلات، از طریق فرایندهای مختلف تهیه می‌شود که در یکی از این موارد طی فرایندی دو مرحله‌ای که در طی آن استون و هیدروژن سیانید با هم واکنش می‌دهند تا استون سانوهیدرین به دست آید. سپس، این ترکیب در حضور اسید سولفوریک غلیظ با متانول حرارت داده می‌شود تا منومر MMA به دست آید (مسیر تهیه متیل متا کریلات از مواد اولیه شکل ۱-۶) [۲۷].



شکل ۱-۶ مسیر تهیه متیل متا کریلات از مواد اولیه آن

منومرهای اکریلیک از طریق فرایند پلیمریزاسیون رادیکال آزاد که به وسیله آغازگرهای پروکسیدی، شروع می‌شوند پلیمریزاسیون شده و PMMA را به وجود می‌آورند. یک آغازگر^۱ منومری فعال در دماهای بالاتر

1. initiator

موجب پیشرفت واکنشی می‌گردد که بسیار شدید و گرمازاست، به طوری که گرمای آزاد شده بایستی به نحوی از سیستم خارج شده و مهار گردد.

از مزایای اکریلیک‌ها میتوان به موارد زیر اشاره کرد [۲۷]:

- شفافیت نوری عالی
- سختی سطحی عالی
- مقاومت بالا در برابر نور خورشید
- صلب و انعطاف ناپذیر همراه با استحکام ضربه ای خوب
- سبک بودن

۱-۶- آغازگر

آغازگر یک مولکول موثر است. زمانی که در معرض گرما، تابش الکترومغناطیسی، و یا واکنش شیمیایی قرار گیرد به رادیکال واکنش پذیری تبدیل خواهد شد. این رادیکال با ایجاد یک مرکز فعال پایدار در واکنش با پلیمر منجر به تولید زنجیره بلند پایدار می‌شوند [۲۸]. شروع کننده، در اثر حرارت یا اشعه فرابنفش و... به رادیکال‌های آزاد تفکیک می‌شود. (معادله ۱-۱)



و سپس این رادیکال‌ها با حمله به مونومر، پلیمریزاسیون را آغاز می‌کنند. (معادله ۲-۱)



این رادیکال جدید، به مونومر های دیگر حمله می کند، و زنجیر رشد می کند. (معادله ۳-۱)



۷-۱- پایدارسازی سطح نانوذرات

نانوذرات به دلیل انرژی سطحی بسیار بالا تمایل بسیاری جهت به هم چسبیدن و کلوخه‌ای شدن^۱ دارند. در مقابل در نانوفناوری، ما به محلول‌های کلوئیدی پایدار و همچنین نانوپودرهای جداسازی شده از محلول نیازمندیم. در حالت کلی دو رویکرد برای پایدارسازی سطح نانو ذرات و در نتیجه پیشگیری از پدیده کلوخه ای شدن ارائه شده است. رویکرد اول ایجاد دافعه فضایی^۲ بین نانوذرات است. بر این اساس ذرات در محلول از یکدیگر مجزا مانده و کلوخه ای شدن اتفاق نمی افتد.

جهت رسیدن به این هدف از ترکیبات شیمیایی مانند سورفکتانت‌ها^۳، پلیمرها یا برخی ترکیبات آلی دیگر در محیط تشکیل نانوذرات استفاده می شود. این ترکیبات معمولاً تحت عنوان عوامل پوشاننده^۴ نیز شناخته می شوند. رویکرد دوم ایجاد دافعه الکترواستاتیک (واندروالس) در میان نانوذرات است. در بسیاری موارد این پدیده بر اثر جذب شیمیایی^۵ یون‌هایی نظیر

-
1. Aggregation
 2. Steric Repulsion
 3. Surfactants
 4. Capping Agents
 5. Chemisorption

هیدروکسیل (HO^-) و پروتون (H^+) یا دیگر عوامل باردار بر سطح نانو ذرات اتفاق می‌افتد. لذا نانوذرات تشکیل شده هم‌بار بوده و یک‌دیگر را دفع می‌کنند. معمولاً جذب یون‌های هیدروکسیل یا پروتون در PH های بسیار بالا یا پایین در محلول‌های آبی اتفاق می‌افتد [۲].

۱-۷-۱- اصلاح سطح نانو ذرات

بعد از تولید و خالص سازی نانوذرات تا درجه های رضایت بخش، نوبت به عامل دار کردن آنها می‌رسد. این فرآیند میانی باعث آماده سازی این مواد برای کاربردهای عملی شده و بعد از آن است که نانوذرات می‌توانند در کاربردهای متفاوتی استفاده شوند. بیشترین کاربرد روش های عامل دار کردن، پوشش ها و تغییرات شیمیایی در نانوذرات را شامل می‌شود. عامل دار کردن یک قدم اضافی است که هزینه ای را به چرخه تولید محصول تحمیل می‌کند، ولی اجرای آن در بسیاری از موارد ضروری است. مانع اصلی در راه عامل‌دار کردن نانوذرات می‌تواند فنی یا اقتصادی باشد [۲۰].

۱-۷-۱-۱- اصلاح فیزیکی

اصلاح سطح بر اساس برهمکنش فیزیکی معمولاً با استفاده از سورفکتانت یا درشت مولکول‌هایی اجرا می‌شود که بر سطح ذرات جذب شوند. اصل رفتار سورفکتانت جذب ترجیحی یک گروه قطبی از سورفکتانت با سطح نانو ذرات با برهمکنش های الکترواستاتیک می‌باشد. در اثر این تعاملات سورفکتانت موجب میشود از آگلومره شدن جلوگیری کند و همچنین به راحتی می‌تواند بر اثر برهمکنش فیزیکی به راحتی در ماتریس پلیمری وارد شود [۲۰]. به عنوان مثال، نانوذرات سیلیکا که تحت اصلاح با CTAB قرار گرفتند باعث برهمکنش شیمیایی بهتر بین ذرات SiO_2 در مونومر پلیمر شد. از آنجا که پلیمرها آبگریز بوده برای غلبه بر این مشکل سطح نانوذرات معدنی را با ترکیبات اورگانوفیلیک اصلاح کرده [۲۹]. همچنین نانو ذرات SiO_2 اصلاح شده با اسید استئاریک، پراکندگی و برهمکنش بهتری در ماتریس پلیمری دارند. همچنین این اصلاح

کننده مانع تجمع نانوذرات شده. به این منظور از مخلوط اسید استتاریک و ایزوپروپیل الکل استفاده شد. ایجاد پیوند هیدروژنی بین نانوذرات و اصلاح کننده میتواند خواص آبگریزی را به نانوذرات سیلیس منتقل کند و در نهایت نانو ذرات در ماتریس پلیمر به خوبی پراکنده شوند [۳۰]. نانو ذرات سیلیکا اصلاح شده با اسید اولئیک، سطح سیلیکا با یک تک پیوند هیدروژنی پیوند زده شده است. نانوذرات اصلاح نشده از سیلیس بصورت کلوخه ای بوده و قرار گرفتن آن در ماتریس پلیمر کمتر است.[۳۱].

۱-۷-۱-۲- اصلاح شیمیایی

توجه بسیاری به اصلاح نانو ذرات بوسیله اصلاح کننده‌هایی که برهمکنش شیمیایی با نانوذرات برقرار می‌کنند و منجر به برهمکنش قویتری بین اصلاح کننده و سطح نانوذرات می‌شوند. روش‌های شیمیایی شامل اصلاح با دو حالت ؛ عوامل اصلاح کننده و یا بوسیله پیوند با پلیمرها می‌باشد. عوامل جفت کننده سیلانی یکی از این نوع مواد اصلاح کننده می‌باشد. آنها بطور کلی دارای دو گروه؛ گروه هیدرولیز کننده و دارای عملگر آرگانیک در انتهای زنجیره خود هستند، که ساختار کلی این جفت کننده ها را می‌توان بصورت $RSiX_3$ نمایش داد. گروه X نشان دهنده گروه هیدرولیز کننده که معمولا، کلر، اتوکسی، و یا گروه متوکسی می‌باشد. گروه آلی (R) می‌تواند زمینه واکنش با پلیمر را فراهم کند. گروه های هیدروکسیل سطح و زنجیره آلکیل با پلیمر واکنش می‌دهند. برخی عوامل جفت کننده سیلانی که برای اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا بکار رفته مانند: ۳-مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان^۱، دی‌متیل دی‌کلرو سیلان^۲، متاپروپیل تری توکسی سیلان^۳ و ترکیبات دیگر می‌باشد [۲۰].

۱-۸- کاتالیزور نوری

کاتالیزور نوری^۴ به گروهی از کاتالیزورها گفته می‌شود که وقتی در معرض تابش نور قرار می‌گیرند، فعال

1. MPS(3-Mercaptoporply trimethoxy silane)
2. DDS(dimethyldichlorosilane)
3. MPTES (methacryloxypropyltriethoxysilane)
4. Photocatalyst

می‌شود. در واقع کاتالیزورهای نوری در اثر تابش نور از طریق کاهش انرژی فعال‌سازی^۱ واکنش، منجر به بروز یا سرعت بخشیدن به واکنش‌های شیمیایی می‌شوند؛ در حالی که خود بدون تغییر باقی می‌مانند. عملکرد کاتالیزورهای نوری بدین طریق است که پس از جذب نور (معمولاً اشعه فرابنفش)، الکترون‌های آن‌ها برانگیخته شده و از مدار خود جدا می‌شوند و در نتیجه حفره‌ای برجا می‌ماند که خاصیت اکسید کنندگی بسیار بالایی دارد، در عین حال الکترون نیز خاصیت احیا کنندگی قوی دارد. جفت های الکترون حفره‌ای ایجاد شده با مولکول‌های موجود در سطح ذرات واکنش می‌دهند و نتایج مورد نظر حاصل می‌شود. اولین کاتالیزور نوری معرفی شده، تیتانیوم دی‌اکسید^۲ است [۳۲].

۱-۸-۱- معرفی کاتالیزورهای نوری

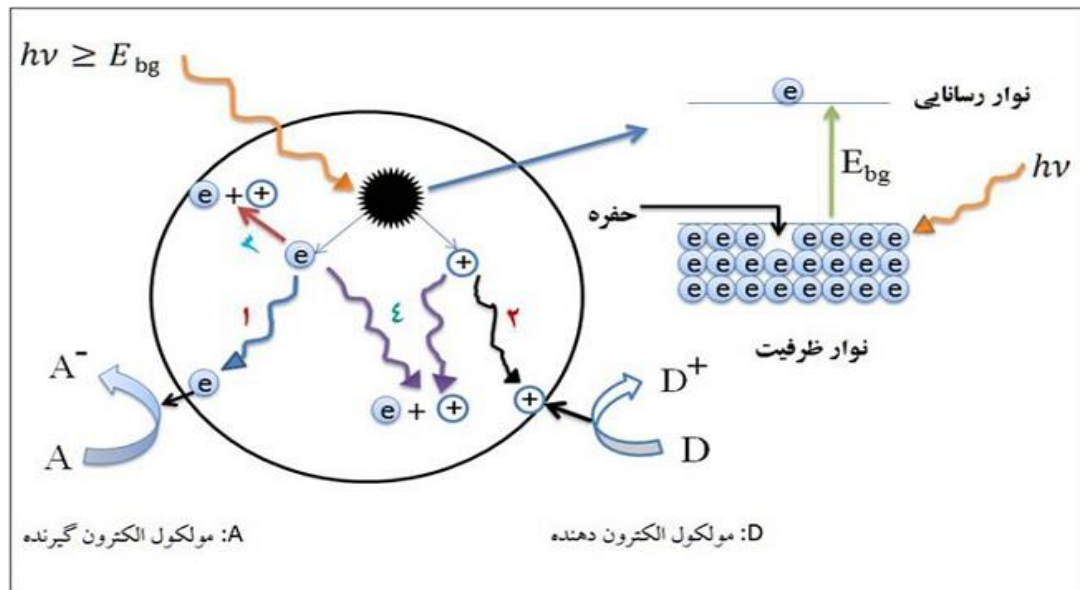
کاتالیزورهای نوری به منظور حذف آلاینده‌هایی که به وسیله فرایندهای زیستی حذف نمی‌شوند، سال‌هاست که در کشورهای صنعتی به کار می‌روند. کاتالیزورهای نوری به طور عمده اکسید های جامد نیمه رسانا هستند که تحت تابش نور، با انرژی کافی فعال می‌شوند [۳۳]. در طول دهه های گذشته نیمه رساناهایی مانند TiO_2 و ZnO توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. این مواد پتانسیل بالقوه ای در حل مشکلات زیست محیطی دارند [۳۴]. چنین نیمه رساناهایی می توانند انواع متعددی از آلاینده های آلی موجود مانند: پاک کننده ها، رنگ ها، حشره کش ها و ترکیبات آلی فرار را تحت تابش نور ماورای بنفش تخریب کنند [۳۵]. از بین همه نیمه هادی های اکسید فلزی، TiO_2 شناخته شده ترین آن ها است. که به دلیل بازده فتو کاتالیزوری منحصر به فرد، ارزان بودن و پایداری بالا در حذف آلاینده ها از محیط زیست کاربرد داشته است. یکی از معایب مهم TiO_2 در کاربردهای فتوکاتالیزوری، تولید فراورده های فرعی سمی و همچنین غیر فعال شدن آن در استفاده های طولانی مدت است [۳۶].

1. Activation Energy

2. Titanium dioxide, TiO_2

۱-۸-۲- سازوکار و عملکرد کاتالیزورهای نوری

بر خلاف فلزات که سطوح الکترونی پیوسته ای دارند، در نیمه رساناها بین نوار ظرفیت^۱ و نوار رسانایی^۲، شکاف انرژی^۳ وجود دارد. الکترون‌های نوری آزاد نوار رسانایی^(eCB⁻) و حفره‌های نوری نوار ظرفیت^(hVB⁺) به چند صورت و از طریق چند مسیر عمل می‌کنند همانطور که در شکل ۱-۶ به وضوح نشان داده شده است.



شکل ۱-۷ شماتیکی از مراحل تخریب فتوکاتالیزوری

تعدادی از الکترون‌ها و حفره‌های نوری می‌توانند به سطح کاتالیزور نوری برسند و سبب کاهش یا اکسایش گونه‌های آلی و غیر آلی جذب شده روی سطح کاتالیزور شوند. الکترون توسط یک پذیرنده جذب و سبب کاهش آن می‌شود (مسیر ۱). تحت اتمسفر محیط، اکسیژن به عنوان گیرنده عمل کرده و رادیکال فوق‌العاده اکسندهی هیدروکسیل تولید می‌شود. به همین ترتیب حفره نیز ضمن مهاجرت به سطح کاتالیزور نوری از

1. Valance Band, VB
2. Conduction Band, CB
3. Band-gap energy, Ebg

گونه‌ی دهنده الکترون^۱ جذب کرده و آن را اکسید می‌کند (مسیر ۲). اگر محیط اطراف یعنی آب یا حلال دارای گروه هیدروکسی باشد، حفره آب یا گروه هیدروکسی موجود در سطح کاتالیزور را به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌کند. باز ترکیبی حفره و الکترون با مسیر انتقال بار رقابت می‌کند. باز ترکیبی حفره و الکترون در سطح نیمه رسانا (مسیر ۳) یا در عمق آن (مسیر ۴) همراه با آزاد شدن گرما رخ می‌دهد. همچنین الکترون‌های تولید شده می‌توانند به طور مستقیم برای تولید برق در سلول‌های خورشیدی به کار روند [۳۷].

۱-۸-۳- خاصیت کاتالیزور نوری نانوذره اکسید سریم

در فتوکاتالیزورهای غیریکنواخت هنگامی که سطح یک نیمه هادی اکسیدی تحت تابش نوری با انرژی برابر یا بزرگتر از اختلاف نوار انرژی نیمه هادی قرار گیرد، شاهد پیشرفت و افزایش سرعت واکنش خواهیم بود. در اثر تابش فوتون، الکترون‌های موجود در نوار ظرفیت تحریک شده و به نوار هدایت رفته و یک حفره بر جای می‌گذارند. پس از آن الکترون‌ها و حفره‌ها باید به سطح نیمه هادی رفته تا در واکنش‌های اکسایش-کاهش شرکت کنند. در نهایت این واکنش‌ها منجر به تخریب گونه جذب شده و یا گونه‌ای که در نزدیکی سطح است می‌شوند. ولی باز ترکیب الکترون-حفره در سطح و یا درون ماده اتفاق می‌افتد، بازده کوانتومی واکنش فتوکاتالیزوری را محدود می‌کند. بازده کلی واکنش فتوکاتالیزوری در اثر ترکیب مجدد الکترون-حفره، پراکنده شدن فوتون‌ها و همچنین ناتوانی فتوکاتالیزورهای اکسیدی در جذب نور مرئی محدود می‌شود [۳۸].

به همین خاطر تلاش‌های زیادی برای یافتن فتوکاتالیزورهای دیگر صورت گرفته است. اکسید سریم با اختلاف نوار انرژی حدود 3.2 eV از برخی جهات مثل اختلاف نوار انرژی، ارزان بودن و غیر سمی بودن شبیه TiO_2 است. اکسید سریم با داشتن ساختار الکترونی $4f$ منحصر به فردش نسبت به فتوکاتالیزورهای دیگر

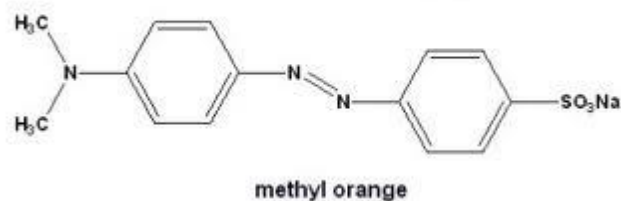
1. Electron Donor

مزیت بیشتری دارد. از آن گذشته، اکسید سریم در مقایسه با سایر اکسیدها مثل Al_2O_3 ، ZnO ، TiO_2 اثر تخریبی کمتری بر سلول‌های انسان دارد [۳۹].

برای اکسید های نیمه هادی، مورفولوژی، اندازه ذرات و حفره های اکسیژن معمولا به عنوان پارامتر کلیدی برای تخریب فتوکاتالیزوری آلاینده ها و رنگدانه های آلی در نظر گرفته می شود. همچنین الحاق دیگر فلزات به آن منجر به افزایش خاصیت فتوکاتالیزوری اکسید سریم می گردد. در نهایت بر اساس یافته های موجود می توان نتیجه گرفت الحاق فلزات دیگر در عملکرد فعالیت فتوکاتالیزوری اکسید سریم با تولید بیشتر حفره های اکسیژن در سطح آن، طول عمر جدایی الکترون- حفره برای انجام فتوکاتالیزوری افزایش یافته است [۴۰].

۱-۸-۴- رنگدانه های آزو

رنگ های آلی نیتروژن دار جزو رنگ های فراوان نارنجی رنگی هستند که با پیوند (-N=N-) از سایر رنگ ها مجزا می شوند.



شکل ۱-۸ ساختار گسترده متل اورانژ

حدود ۵۰ الی ۷۰ درصد از رنگ هایی که امروزه استفاده می شوند حاوی این رنگ ها هستند و حدود ۱۵ درصد تولید جهانی این رنگ ها طی مراحل تولید وارد آب ها می گردند [۴۰]. بنابراین رنگ های نیتروژن دار به مقدار زیادی در پساب های صنایع پارچه بافی و رنگ رزی موجود می باشند. به دلیل عدم توانایی موجودات ذره بینی در تجزیه این رنگ ها، سمیت و همچنین سرطان زا بودنشان، این رنگ ها مشکلات زیادی برای اکوسیستم به وجود می آورند. دانشمندان برای رفع این مشکل پیشنهاد کرده اند از فتوکاتالیزور

های غیریکنواخت (که عموماً نیمه هادی هستند) در پیش تصفیه پساب ها استفاده شود تا بتوان در مراحل بعدی با استفاده از روش های بیولوژیکی این ترکیبات مضر را حذف کرد [۴۱].

۹-۱- تاثیر نقره بر بهبود خواص نانو کامپوزیت ها

پلیمرها میزبان خوبی برای پرکننده های نانوذرات معدنی می باشند. نانو ذرات معدنی می توانند بر خواص ماتریس پلیمری تاثیر بسیاری بگذارند. حضور نانوذرات در ماتریس پلیمری نشان از بهبود خواص نوری، حرارتی، مکانیکی، الکتریکی، مغناطیسی دارند. که تغییر این خواص بستگی به نوع پرکننده، اندازه ذرات، غلظت، و میزان برهمکنش با پلیمر دارد. فلزات نجیب مانند نقره و طلا از اهمیت زیادی بر خواص نوری و پایداری حرارتی و رسانایی کامپوزیت پلیمری دارند. همچنین محصور شدن نانوذرات نقره در ماتریس پلیمر می تواند باعث از بین بردن باکتری ها از جمله سالمونلا، اورئوس و... کمک کند [۴۲].

فلزات نجیب به دلیل خاصیت رزونانس پلاسمونی خود، به خوبی می توانند نور مرئی را جذب کرده و فعالیت فتو کاتالیزوری را افزایش دهند. در این زمینه چو^۱ و همکارانش افزایش پایداری حرارتی تحت هدایت الکتریکی و فعالیت فتوکاتالیزوری در جذب نور مرئی فیلم نانوکامپوزیت $Ag/TiO_2@Polyaniline$ را مورد بررسی قرار دادند. که با بررسی نمودار TGA آن نشان دهنده افزایش پایداری حرارتی نانو کامپوزیت تهیه شده نسبت به پلیمر خالص می باشد. همچنین بررسی فتوکاتالیستی آن در تخریب رنگدانه متیلن بلو (MB) نشان از برتری نانو کامپوزیت نسبت به پلیمر دارد [۴۳].

چن^۲ و همکارانش در سال ۲۰۱۱، تاثیر نانوذرات اکسید روی بر تخریب فتوکاتالیزوری متیل اورانژ (MO) را بررسی کردند. در این کار تحقیقاتی، تاثیر پارامترهایی از جمله؛ غلظت کاتالیزور اکسید روی، مقدار PH محلول و درجه حرارت لازم برای تخریب کامل مورد بررسی قرار گرفت. میزان بهره وری تخریب نوری با

1. Cho
2. Chen

افزایش غلظت فتوکاتالیست اکسید روی افزایش یافته است. تخریب فتو کاتالیست در $\text{PH}=7$ بیشترین بهره وری را دارد، همچنین افزایش دما از ۲۰ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد باعث افزایش بهره وری شده است [۴۴].

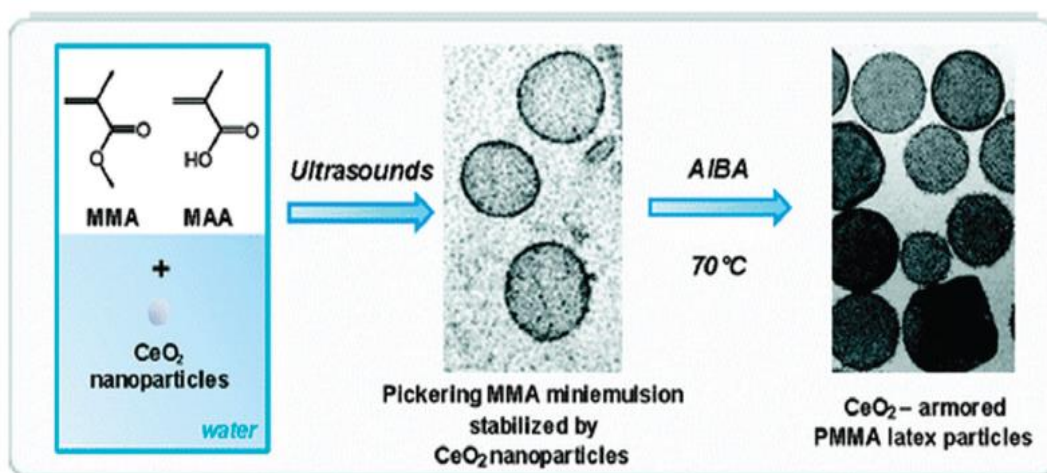
مانسیری^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۹، نانو ذرات اکسید سریم را با استفاده از سریم استات هیدرات و پلی وینیل پرولیدن به عنوان مواد اولیه تهیه نمودند. طیف XRD ساختار مکعبی بلورهای اکسید سریم را تایید کرده است. در بررسی تابش نور فرابنفش، اختلاف نوار انرژی نمونه اکسید سریم حدود $3/44 \text{ eV}$ محاسبه شد. افزایش اختلاف نوار انرژی در حدود $0/25 \text{ eV}$ در مقایسه با اکسید سریم توده ($3/19 \text{ eV}$) به دلیل انتقال ب یون سریم ($\text{Ce}^{3+} - \text{Ce}^{4+}$) می‌باشد [۴۵].

ویکی^۲ و همکارانش به سال ۲۰۰۲، روشهای مختلف تهیه نانوکامپوزیت‌های خاک رس پلی متیل متاکریلات و پلی استایرن را مورد بررسی قرار دادند. در این کار نانوکامپوزیت‌های پلیمری خاک رس با دو پلیمر؛ متیل متاکریلات و استایرن با روش‌های بالک، حلالی، سوسپانسیون، پلیمریزاسیون امولسیون آماده سازی شد. در این کار توسط دو گروه مختلف آلی اصلاح سطح انجام شد. نشان داده شده که اصلاح سطح در مراحل آماده سازی، مرحله تعیین کننده ای است. وجود پیوند دوگانه احتمال انجام پلیمریزاسیون بهتر را فراهم می‌کند. روش پلیمریزاسیون حلالی در هر دو حالت اصلاح سطح برای هر دو گونه پلیمری بازده خوبی فقط به فرم جایگزاری ذرات در ماتریس پلیمری دارد. روش‌های دیگر پلیمریزاسیون بکار گرفته شده در این مقاله هم می‌تواند نانو کامپوزیت ورقه ای و هم نانوکامپوزیت جاداده شده با توجه به اصلاح کننده آلی استفاده شده تولید کند [۴۶].

زغیب^۳ و همکارانش به سال ۲۰۱۲، برای اولین بار از نانو ذرات اکسید سریم در بوتیل آمین و متیل متاکریلات و مخلوطی از هر دو مونومر در سیستم پلیمریزاسیون مینی امولوسیون پیکرینگ^۴ استفاده نمودند (شکل ۱-۷). AIBN به عنوان آغازگر رادیکالی در این واکنش استفاده شده است. برهمکنش بین

1. Maensiri
2. Willkie
3. Zgheib
4. Pickering

نانوکریستال های CeO_2 و فاز روغن، با اضافه کردن متاآکریلیک اسید به عنوان یک کومونومر کمکی ایجاد شد. متاآکریلیک اسید شبیه به پایدار کننده های سیلیس عمل می کند. بررسی مورفولوژی و ساختار اکسید سریم اصلاح شده با میکروسکوپ الکترونی عبوری انجام شد که نشان از اندازه متوسط ذرات با قطر ۱۰۰ الی ۴۰۰ نانومتر دارد. حدود ۸۵٪ منومر به پلیمر تبدیل شده است. نویسندگان مقاله ادعا بر جلوگیری رادیکال ورودی در سیستم امولوسیون پیکرینگ (به جهت سخت بودن برهم کنش نانوذرات اکسید سریم) و کاهش نفوذ منومر (اکتادسیل اکریلات به عنوان یک عامل اسمزی) می دادند [۴۷].



شکل ۱-۹ مراحل سنتز مینی امولوسیون پیکرینگ نانوذرات اکسید سریم

لی^۱ و همکارانش به سال ۲۰۰۵، نانوکامپوزیت پلی متیل متاآکریلات/اکسید روی را توسط محلول رادیکالی کوپلیمریزاسیون، مونومر متیل متاآکریلات و نانوذرات اصلاح شده با اولئیک اسید را در حلال تولوئن به کمک آغازگر ۲،۲-آزوبیس(ایزوبوتیلونیتريت) تهیه نمودند. اسید اولئیک به دلیل زنجیره طولانی آلیفاتیک و همچنین پیوند دوگانه کربن-کربن به عنوان یک اصلاح کننده خوب که در حلال های آلی پراکنده می شود معرفی شد. در بررسی خواص حرارتی و جذب تابش فرابنفش از نانوکامپوزیت تهیه شده توسط روش

پیشنهادی با افزایش مقدار نانوذرات، پایداری حرارتی افزایش یافته و به عنوان محافظ در برابر اشعه ماوراء بنفش می‌توان استفاده کرد [۴۸].

اورل^۱ و همکارانش به سال ۲۰۱۳، نانوذرات اکسید روی را در یک آزمایش با نسبت حجمی از آب و اتیلن گلیکول تهیه کردند. در انجام این کار برای مرحله اصلاح سطح از دو طریق درجا و غیر درجا اصلاح کننده تترائیل ارتوسیلیکات^۲ پوشش داده شد. در بررسی تصاویر SEM و TEM نشان از دو مورفولوژی شش ضلعی و کروی برای نانوذرات اکسید روی مشاهده شد که این رفتار نشان داد با تغییر در نسبت حجمی دو حلال می‌توان دو ساختار مختلف برای گونه اکسید روی بدست آورد. غلظت های مختلف از پوشش دهنده سیلانی در فرایند غیر درجا ضخامت لایه سیلانی اطراف هسته اکسید روی را تحت تاثیر قرار داد. در مقابل اصلاح به روش درجا تحت تاثیر هر دو حالت مورفولوژی و ترکیب فازهای ذرات است. در مرحله بعد نانو ذرات پوشش داده شده در ماتریس متیل متاکریلات قرار گرفته و نانو کامپوزیت ZnO/PMMA تهیه گردید. بیشترین عبور مربوط به نانو کامپوزیت تهیه شده از نانوذرات اکسید روی اصلاح شده به صورت غیر درجا است. جذب نسبتاً خوبی در ناحیه ۲۵۰ الی ۳۷۰ نانومتر در منطقه ماورابنفش دارا می‌باشد [۴۹].

زواس^۳ و همکارانش به سال ۲۰۱۴، نانوذرات اکسید سریم را به روش همرسوبی ساده برای بررسی خاصیت جذب رنگدانه‌ها سنتز نمودند. نانوذرات با ساختار بلوری مکعبی با خلوص بالایی سنتز شده و عملکرد آنها در جذب رنگ دانه های اسید اورنژ-۱۰^۴ و کنگو رد^۵ در محلول آبی مورد سنجش قرار گرفت. نتایج نشان داد که بعد از ۶۰ دقیقه رنگ دانه (AO-10) و بعد از ۹۰ دقیقه رنگ دانه کنگو رد (CR) مورد تخریب ۹۶٪ و ۹۳٪ قرار گرفته اند. این نتایج گویای این مطلب هستند که نانو ذرات اکسید سریم جاذب کارآمدی برای از بین بردن رنگ‌های آلی مصنوعی در حلال آب می‌باشد [۹].

-
1. Orel
 2. TEOS
 3. Zuas
 4. acid orange-10 (AO-10)
 5. congo red (CR)

وگنر^۱ و همکارانش به ۲۰۰۶، دو غلظت متفاوت از نانوذرات اصلاح شده اکسید روی را در ماتریس مونومر متیل متاکریلات پراکنده نموده و از فرایند پلیمریزاسیون رادیکالی توده نانو کامپوزیت PMMA / ZnO را سنتز نمودند. با بررسی اطلاعات بدست آمده نشان می‌دهد اصلاح سطح نانو ذرات، پخش آنها در مونومر و فرایند پلیمریزاسیون کمک نموده. در مرحله بعد به بررسی تاثیر غلظت پرکننده در ماتریس پلیمری نسبت پلیمر خالص پرداختند. بررسی ترموگرام حرارتی، نشان از افزایش پایداری حرارتی نانو کامپوزیت پلیمری نسبت به پلیمر خالص داشته اند [۵۰].

با توجه به مطالب اشاره شده بالا، در این پروژه جهت بررسی تاثیر نانو کامپوزیت Ag-CeO₂ بر خواص گرمایی و فتوکاتالیزوری پلی متیل متاکریلات تصمیم به سنتز نانو کامپوزیت پلیمری Ag-CeO₂/PMMA گرفته شد. در ابتدا نانوذرات اکسیدسیریم به روش رسوب شیمیایی سنتز شدند. در این کار نانوذرات به روش درجا اصلاح شده و سپس نقره به نانوذرات اکسید سریم الحاق شد. و در نهایت نانو کامپوزیت پلیمری Ag-CeO₂ / پلی متیل متاکریلات به روش پلیمراسیون رادیکالی تهیه شد. به منظور پخش بهتر آنها در مونومر پلی متیل متاکریلات، نانوذرات تهیه شده کلاسینه نمی شوند تا گروه آلی موجود در سطح نانوذرات باعث پیوند با مونومر شده و در نهایت نانو کامپوزیت پلیمری بخوبی تهیه می شود. نانو کامپوزیت پلیمری به وسیله آنالیزهای مختلف نظیر FT-IR، XRD، FE-SEM و EDX شناسایی شد. نقش نانوذرات نقره - اکسید سریم بر خواص حرارتی، دمای انتقال شیشه پلی متیل متاکریلات با استفاده از تکنیک های STA، DSC بررسی شد. همچنین خواص فتوکاتالیزوری نانوذرات اکسید سریم و نانو کامپوزیت Ag-CeO₂ و نانو کامپوزیت پلیمری Ag-CeO₂/PMMA بر روی تخریب رنگدانه متیل اورانژ مورد بررسی قرار گرفت.

فصل دوم

بخش تجربی

در این بخش بعد از معرفی مواد شیمیایی و دستگاه‌های آنالیز که در راستای اهداف این پروژه می‌باشد به توضیح روش‌های آزمایشگاهی انجام شده جهت سنتز نانوذرات اکسید سریم، افزودن نقره به آن و تهیه نانوکامپوزیت Ag-CeO₂ پلی متیل متا کریلات پرداخته می‌شود.

۱-۲ - مواد شیمیایی مورد استفاده

در این قسمت نام و فرمول شیمیایی ماده‌ی استفاده شده، همچنین نام شرکت سازنده در جدول ۱-۲ آمده است. مواد به صورت خریداری شده و بدون انجام هیچ‌گونه عملیات خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفته اند .

جدول ۱-۲: مواد شیمیایی مورد استفاده

ردیف	نام ساده شیمیایی	فرمول شیمیایی	شرکت تولید کننده
۱	سریم (III) استات هیدرات	Ce(OAC) ₃ . X H ₂ O	مرک
۲	ستیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB)	C ₁₉ H ₄₂ BrN	مرک
۳	آمونیاک ۲۵٪	NH ₄ OH	مرک
۴	نقره نیترات	AgNO ₃	مرک
۵	گلوکز	C ₆ H ₁₂ O ₆	----
۶	نشاسته		مرک
۷	بنزوئیل پروکساید (BPO)	C ₁₄ H ₁₀ O ₄	مرک
۸	متیل متا کریلات (MMA)	C ₅ H ₈ O ₂	فلوکا
۹	متیل اورانژ (MO)	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	فلوکا

۲-۲ - دستگاه‌های آنالیز و شناسایی

۱-۲-۲ - پراش پرتوی ایکس

الگوی پراش پرتوی ایکس^۱ نمونه‌های پودری توسط دستگاه XRD مدل Bruker D8 ثبت گردید. XRD دستگاهی چن کاربردی و غیرمخرب جهت شناسایی و تشخیص فازهای معدنی، ساختمان بلوری مواد و سنجش ویژگی‌های ساختاری (ترکیب فازی، اندازه بلور، فصل مشترک و صفحات کریستالی) در مقادیر کم از انواع نمونه‌ها می‌باشد.

۲-۲-۲ - طیف‌سنج تبدیل فوریه زیر قرمز

از دستگاه FT-IR Spectrum RX1 مدل Perkin - Elmer به منظور مطالعه و بررسی گروه‌های عاملی در ترکیبات شیمیایی استفاده و جهت تهیه قرص از KBr استفاده گردید. عملکرد دستگاه طیف‌سنج تبدیل فوریه زیر قرمز^۲ براساس برهم‌کنش پرتوی مادون قرمز با ماده است. از مشخصه‌های دستگاه FT-IR دقت و حساسیت بالا، توانایی پردازش اطلاعات و سرعت بالای دستگاه می‌باشد.

۳-۲-۲ - میکرو سکوپ الکترونی روبشی زمینه نشی و طیف سنج پراش انرژی

پرتوی ایکس

از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی زمینه نشی^۳ (FE-SEM) به همراه طیف‌سنج پراش انرژی پرتوی ایکس^۴ (EDX) مدل FE-SEM, Mira 3-XMU جهت بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها و آنالیز عناصر موجود در ترکیب استفاده گردید. اتصال طیف‌سنج پراش انرژی پرتوی ایکس به دستگاه میکروسکوپ

¹- X-Ray Diffraction

²- Fourier Transform Infrared Spectroscopy

³- Field Emission Scanning Electron Microscopy

⁴- Energy dispersive X-Ray

الکترون روبشی زمینه نشری علاوه بر برر سی مورفولوژی سطح نمونه، آنالیز عناصر موجود در ترکیب را نشان می‌دهد. در دستگاه FE-SEM انجام عملیات روبش در خلاء توسط پرتوی الکترونی تابنده بر سطح نمونه، منجر به ایجاد تصویری در صفحه کامپیوتر می‌شود (با تغییر ابزار مثبت پرتو می‌توان تصویری با اطلاعات مختلف به‌عنوان مثال توزیع فازها، ترکیبات موجود در نمونه و زبری سطح و... را مشخص کرد). در این راستا انرژی پرتوهای ایکس ساطع شده از نمونه به کمک طیف‌سنج پراش انرژی (EDX) اندازه‌گیری و از آنجا که هر عنصر دارای یک ساختار اتمی منحصر به فرد است، مجموعه‌ی منحصر به فردی از پیک‌ها در طیف پرتوی ایکس مشاهده می‌شود که نماینده‌ی وجود آن عناصر در ترکیب می‌باشد.

۲-۲-۴- دستگاه آنالیز حرارتی همزمان و کالریمتر روبشی تفاضلی

از دستگاه آنالیز حرارتی همزمان (TGA/DTA)^۱ مدل METTLER TOLEDO ساخت کشور سوئیس جهت بررسی تغییرات جرم و تعیین نوع واکنش (گرمازا و گرماگیر) نمونه‌های پلیمری و نانوکامپوزیت پلیمری استفاده شد. همچنین از دستگاه کالریمتر روبشی تفاضلی^۲ (DSC) ساخت کشور سوئیس مدل METTLER TOLEDO جهت بررسی دمای انتقال شیشه^۳ (Tg) پلیمر و نانوکامپوزیت سنتزی استفاده گردید.

۲-۲-۵- فتورآکتور

آزمایش‌های تخریب و رنگبری متیل اورنژ در یک فتورآکتور که در یک فتورآکتور ساخته شده در آزمایشگاه شیمی انجام گرفت. لامپ جیوه ای ۵۰ وات بر روی پایه با قابل تنظیم ارتفاعی به گونه ای که نور لامپ کامل به سطح محلول آزمایش بتابد.

1. Thermal Gravimetric Analysis/ Differential Thermal Analysis
2. Differential Scanning Calorimetry
3. transition temperatures Glass

۲-۲-۶ - طیف سنج فرابنفش - مرئی

برای ثبت طیف های جذبی و مقدار جذب محلول ها در ناحیه مرئی و فرابنفش طیف سنج مدل Spectronic 20D و سل شیشه به کار گرفته شد.

۲-۳ - سنتز نانوذرات اکسید سریم

ابتدا ۰/۱۷۰ گرم (۰/۰۰۴ مول) ستیل تری میتل آمونیوم بروماید (CTAB) در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد و تحت امواج صوتی (حمام التراسونیک) قرار گرفت تا محلول کاملاً شفاف بدست آمد. یک گرم سریم (III) استات هیدرات (۰/۰۰۲ مول)، به محلول اضافه و تحت همزدن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. پس از آن با افزایش دمای مخلوط به ۶۰ درجه سانتی گراد، محلول آمونیاک ۲۵٪ اضافه که رسوب زرد رنگ بدست آمد. جهت کامل شدن فرایند واکنش، مخلوط طی شش ساعت تحت همزدن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه و دمای ۵۵ درجه سانتی گراد قرار گرفت که سر انجام رسوب زرد روشن ایجاد شد. رسوبات حاصله چندین مرتبه به ترتیب با آب و اتانول شسته و طی ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد در آون تحت خلاء خشک شد. طیف های XRD و FT-IR نمونه ی اکسید سریم ثبت گردید [۹].

۲-۴ - سنتز نانو کامپوزیت $Ag-CeO_2$

ابتدا در یک بالن ۲۵ میلی لیتری، مخلوطی از ۵ میلی لیتر محلول $AgNO_3$ ۰/۱ مولار و ۵ میلی لیتر محلول گلوکز ۰/۰۵ مولار و ۱۰ میلی لیتر نشاسته (۰/۰۲ گرم در ۱۰ میلی لیتر) تهیه گردید. به مخلوط بالا ۰/۱ گرم از نانوذرات اکسید سریم تهیه شده در مرحله قبل اضافه و به منظور حلالیت بهتر تحت امواج صوتی (حمام التراسونیک) و طی ۳ ساعت رفلاکس در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد تحت همزن مغناطیسی با سرعت ۷۵۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. رسوبات حاصله چندین مرتبه به ترتیب با آب و اتانول شسته و

طی ۸ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در آون تحت خلاء خشک شد. طیف‌های FT-IR، XRD و FE-SEM نمونه‌ی Ag-CeO₂ ثبت گردید.

۲-۵- تهیه نانو کامپوزیت پلیمری Ag-CeO₂/PMMA

یک میلی‌لیتر متیل متاکریلات به ۰/۰۴۷ گرم از نانو ذرات Ag-CeO₂ (۵ درصد وزنی نسبت به مونومر) اضافه و طی ۳۰ دقیقه تحت امواج صوتی (حمام التراسونیک) قرار گرفت. جهت امتزاج پذیری بیشتر مخلوط نانوذرات - مونومر طی یک شب نگهداری شد. بالن حاوی مخلوط واکنش جهت پراکندگی بیشتر نانوذرات در مونومر مجدداً تحت امواج صوتی (حمام التراسونیک) قرار گرفت و به آن ۰/۰۰۹ گرم آغازگر BPO (۱/۵ درصد وزنی نسبت به مونومر) اضافه گردید. مخلوط در بالن دو دهانه مجهز به ورودی گاز نیتروژن طی ۲۰ دقیقه تحت جو خنثی تا اکسیژن‌زدایی انجام پذیرد و سپس در جو نیتروژن تا دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. پلیمراسیون طی ۳۰ دقیقه با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. نانو کامپوزیت Ag-CeO₂/PMMA را از دیواره بالن جدا گردید.

طیف‌های XRD، FT-IR و FE-SEM نمونه‌ی Ag-CeO₂ / پلی متیل متاکریلات ثبت گردید و رفتارهای گرمایی آن، توسط دستگاه‌های آنالیز حرارتی همزمان (TGA/DTG) و کالریمتر روبشی تفاضلی (DSC) انجام گرفت.

۲-۶- تهیه‌ی پلی متیل متاکریلات

پلیمر پلی متیل متاکریلات (PMMA) بدون افزودن نانو ذرات به روش بالا تهیه شد. دریک بالن دو دهانه یک میلی‌لیتر متیل متاکریلات (MMA) و ۰/۰۰۹ گرم بنزوئیل پروکساید (BPO) اضافه و سپس بالن به ورودی گاز نیتروژن متصل و طی ۲۰ دقیقه تحت جو خنثی قرار گرفت. با افزایش دما به ۶۰ درجه سانتی‌گراد و رفلکس طی ۳۰ دقیقه عمل پلیمریزاسیون انجام گرفت. طیف FT-IR نمونه‌ی پلی متیل

متاکریلات ثبت گردید، همچنین رفتارهای گرمایی آن، توسط دستگاه‌های آنالیز حرارتی همزمان (TGA/DTG) و کالریمتر روبشی تفاضلی (DSC) ثبت گردید [۵۱].

۷-۲ - بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری

نتایج قبلی نشان می‌دهد که نانوذرات CeO_2 با داشتن خصلت نیمه رسانا با اختلاف انرژی کم قابلیت تخریب رنگدانه‌های صنعتی مثل متیل اورانژ را دارند [۳۸]. بنابراین فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات CeO_2 ، نانوکامپوزیت Ag-CeO_2 و نانوکامپوزیت پلیمری Ag-CeO_2 -PMMA بر روی متیل اورانژ به صورت زیر بررسی شد:

ابتدا ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۵۰ ppm تهیه و به یک بشر منتقل گردید. سپس ۰/۰۳۵ گرم نانوذرات اکسید سریم به محلول فوق افزوده شد. مخلوط به کمک همزن مغناطیسی در داخل یک راکتور فتوشیمیایی طی ۳۰ دقیقه در شرایط تاریک تحت همزدن قرار داده شد.

سپس تحت تابش نور UV طی ۳۶۰ دقیقه (۶ ساعت) قرار گرفت. هر ۳۰ دقیقه ۵ میلی لیتر نمونه برداری شده و توسط دستگاه سانتریفوژ (طی ۵ دقیقه با سرعت ۳۵۰۰ دور بر دقیقه) فرآیند جداسازی ذرات معلق از محلول متیل اورانژ انجام گردید و جذب محلول در طول موج ۴۶۴ نانومتر (nm) اندازه‌گیری شد.

با استفاده از رابطه (۱-۱) که در آن A_0 جذب اولیه محلول متیل اورانژ و A_t جذب محلول در زمان‌های t است؛ درصد تخریب فتوکاتالیزور^۱ محاسبه گردید.

مشابه روش فوق تخریب فتوکاتالیزوری متیل اورانژ توسط نانو کامپوزیت Ag-CeO_2 و نانو کامپوزیت پلیمری Ag-CeO_2 / پلی‌متیل متاکریلات نیز انجام گرفت. پس از محاسبه درصد تخریب نتایج حاصله در

$$C = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad 1-1$$

جدول ۲-۲ گردآوری شده است.

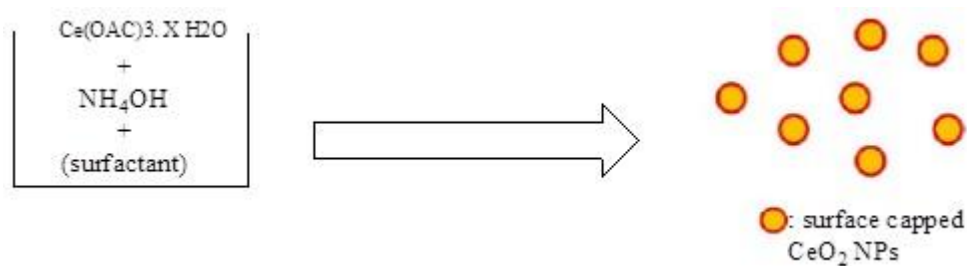
جدول ۲-۲: درصد تخریب فتوکاتالیزوها در برابر رنگدانه متیل اورانژ

زمان (دقیقه)	درصد تخریب متیل اورانژ به وسیله نانوذرات CeO_2	درصد تخریب متیل اورانژ به وسیله نانوکامپوزیت $Ag-CeO_2$	درصد تخریب متیل اورانژ به وسیله نانوکامپوزیت پلیمری $Ag-CeO_2/PMMA$
۰	۰	۰	۰
۳۰	۵۲/۳۴	۶۶/۳۴	۰
۶۰	۶۶/۵۳	۶۸/۰۰	۰
۹۰	۷۰/۱۴	۷۷/۵۶	۰
۱۲۰	۷۷/۴۰	۸۰/۰۰	۰
۱۵۰	۸۰/۳۶	۸۴/۵۶	۰
۱۸۰	۸۴/۵۰	۸۹/۰۰	۴۳/۵۲
۲۱۰	۸۸/۱۶	۹۵/۰۰	۵۴/۰۰
۲۴۰	۹۴/۰۰	۹۵/۰۰	۵۸/۰۰

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

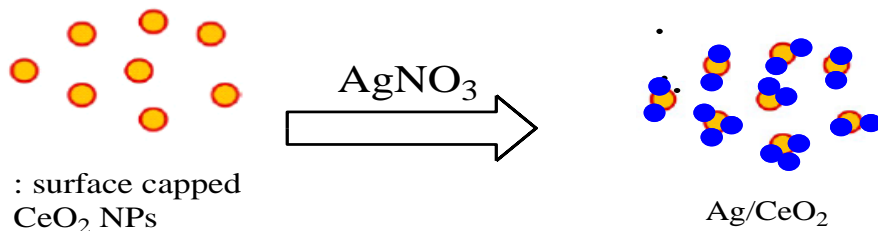
برای سنتز نانوکامپوزیت پلیمری نقره-اکسید سریم / پلی متیل متاکریلات از پیش ماده نانوکامپوزیت نقره-اکسید سریم استفاده می‌گردد. به همین منظور نانوذرات نقره-اکسید سریم با خلوص بالا تهیه شد. به همین خاطر ابتدا با یک روش جدیدی برای تهیه نانوذرات اکسید سریم از تلفیق روش شناخته شده با تجربیات پژوهش‌مان ارائه شد [۹]. روش تهیه نانو ذرات اکسید سریم در بخش (۲-۳) بطور کامل توضیح داده شده است. در این روش، ابتدا از واکنش نمک استاتی سریم(III) با سورفکتانت ستیل تری متیل آمونیم برماید (CTAB) در محیط قلیایی نانوذرات CeO_2 بدست آمد (شکل ۳-۱). عاملدار کردن سطح نانوذرات به دو روش درجا و غیر درجا انجام می‌شود. در اینجا از روش عاملدار کردن درجا استفاده شد.



شکل ۳-۱ شمای سنتز نانوذرات CeO_2

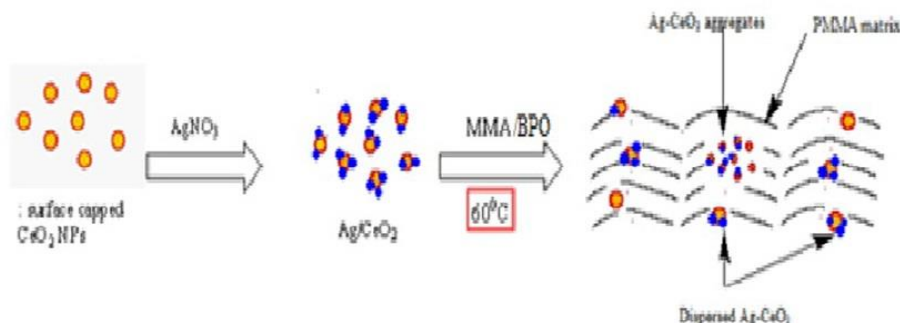
در میان روش‌های مختلف، الحاق فلزات نجیب با رویکردی جدید برای دستیابی به بهره‌وری بالا مورد استفاده قرار گرفته است. حضور نانوذرات نقره باعث بهبود پایداری حرارتی پلیمر می‌شود. همچنین نانوذرات نقره به دلیل خاصیت رزونانس پلاسمون سطحی فعالیت فتوکاتالیزوری را افزایش می‌دهند [۵۲].

مرحله تهیه نانوکامپوزیت نقره-اکسید سریم در بخش ۲-۴ توضیح داده شده است. شکل ۳-۲ مرحله تهیه نانو کامپوزیت $Ag-CeO_2$ را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۳ شمای سنتز نانو کامپوزیت Ag-CeO₂

در مرحله بعدی نانو کامپوزیت Ag-CeO₂ به روش پلیمریزاسیون با متیل متاکریلات وارد واکنش می‌گردد که نحوه تشکیل نانو کامپوزیت پلیمری Ag-CeO₂ /PMMA در شکل (۳-۳) نشان داده شده است.



شکل ۳-۳ شمای سنتز نانو کامپوزیت پلیمری Ag-CeO₂ /PMMA

۳-۱ - بررسی الگوی پراش پرتوی X

طیف XRD مربوط به نانوذرات اکسید سریم، نانو کامپوزیت Ag-CeO₂ و نانو کامپوزیت پلیمری Ag-CeO₂ /PMMA ثبت و به ترتیب در شکل‌های ۳-۴، ۳-۵ و ۳-۶ نشان داده شده است.

پیک‌های مشخصه در طیف XRD برای نمونه اکسید سریم مطابقت خوبی با کارت استاندارد JCPDS با شماره ۴۳-۱۰۰۲ مربوط به ساختار مکعبی اکسید سریم با ابعاد ۵/۴۱۱ Å دارد. این پیک‌ها به ترتیب مربوط به صفحات بلوری [۱۱۱]، [۲۰۰]، [۲۲۰]، [۳۱۱]، [۲۲۲]، [۴۰۰]، [۳۳۱] و [۴۲۰] فاز مکعبی اکسید سریم هستند [۹]. در الگوی پراش نانو کامپوزیت Ag-CeO₂ نیز صفحات نقره به خوبی مشخص شده‌اند. این پیک‌ها مربوط به صفحات بلوری [۱۱۱]، [۲۰۰]، [۲۲۰] و [۳۱۱] فاز مکعبی نقره هستند [۵۳].

در نمودار طیفی XRD وجود پیک‌های پهن نشان‌دهنده اندازه‌ی ذرات در مقیاس نانو می‌باشد. اندازه متوسط بلورهای اکسید سریم بر اساس داده‌های حاصله از پراش پرتوی X پیک اصلی (صفحه‌ی انعکاسی ۱۱۱) و مطابق با معادله‌ی شرر (۱-۳) محاسبه شد.

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (1-3)$$

در این رابطه k ، λ ، θ ، B به ترتیب مقدار ثابت برابر با 0.89 ، طول موج پرتوی ایکس برابر با 1.54 \AA ، زاویه‌ی تابش و پهنای پیک در نیمه ارتفاع بیشینه بر حسب رادیان (FWHM) می‌باشد. دیمانسیون β معمولاً بر حسب درجه است که توسط معادله‌ی ۲-۳ به واحد رادیان تبدیل می‌شود.

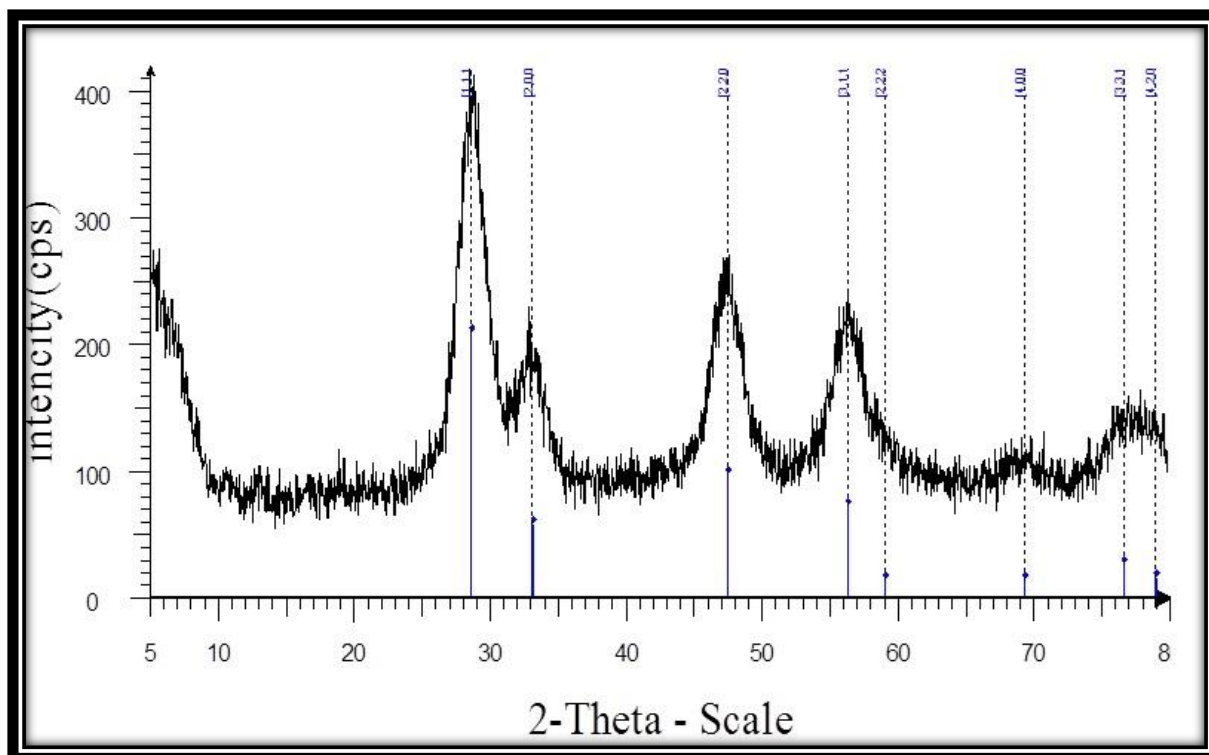
$$\beta = \frac{B \times 2\pi}{360} \quad (2-3)$$

اندازه ذرات بر اساس معادله شرر در جدول ۱-۳ آورده شده است.

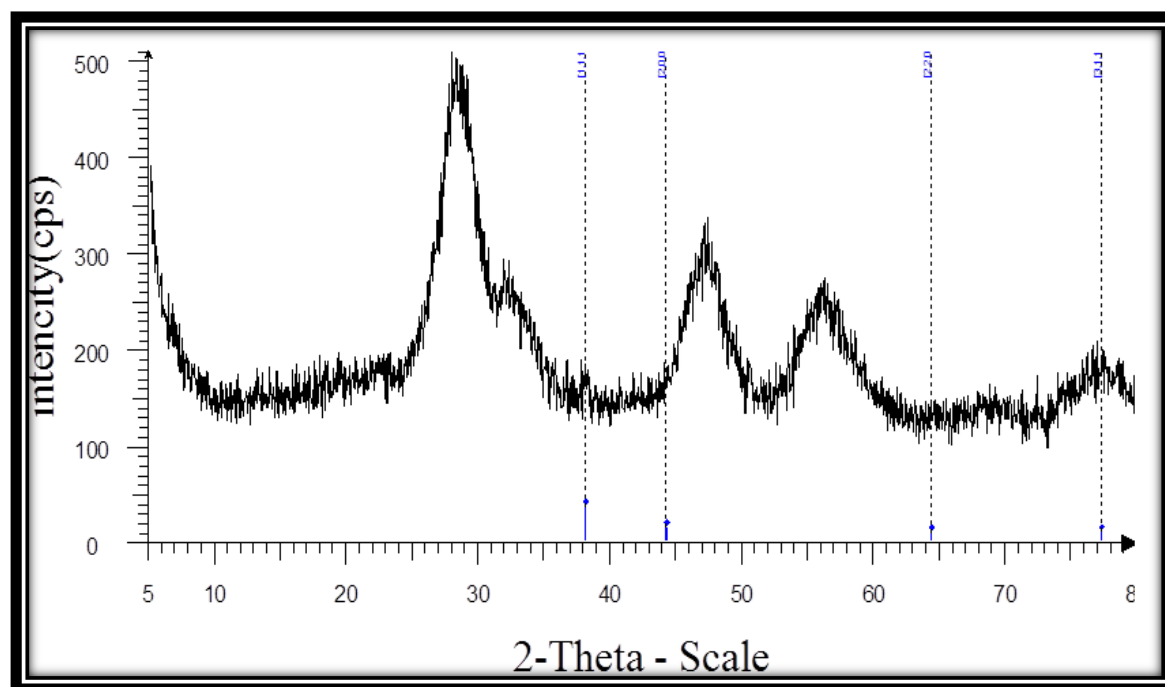
جدول ۱-۳: اندازه متوسط ذرات بر اساس الگوی پراش پرتو X

نمونه	اندازه ذرات بر حسب nm
CeO ₂	۲۱/۰۸

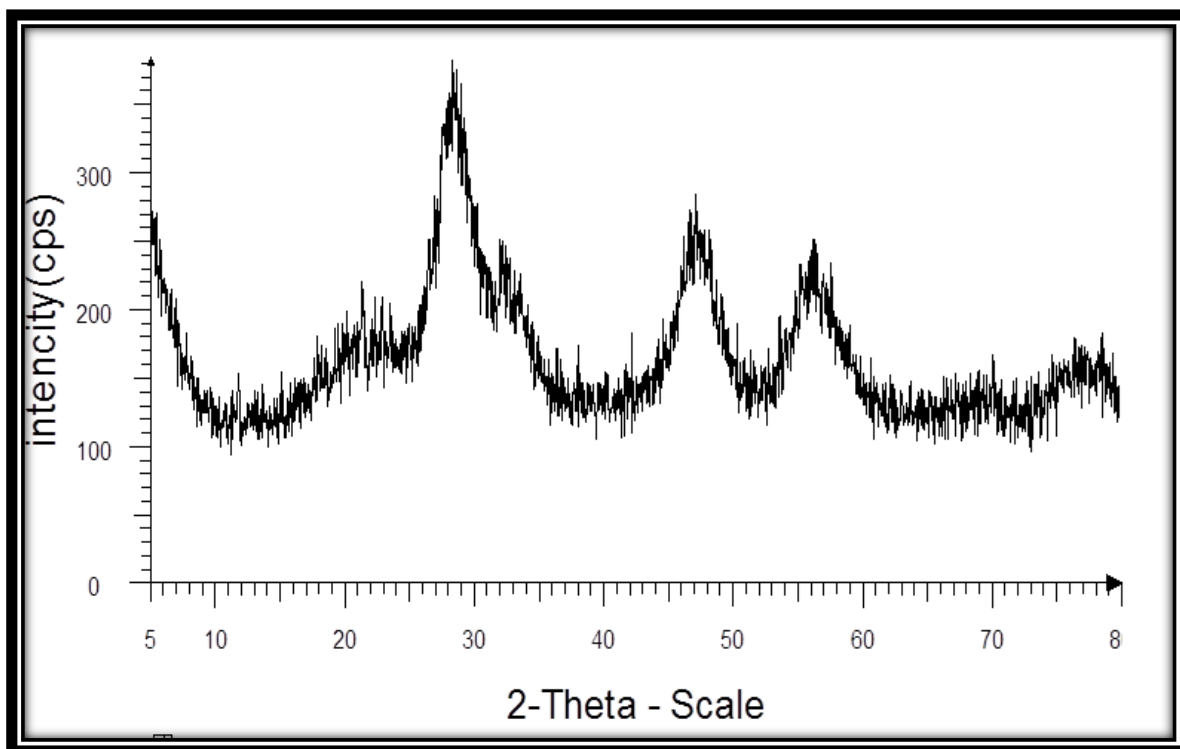
در نمودار طیفی XRD نانوکامپوزیت پلیمری Ag-CeO₂/پلی‌متیل متاکریلات در شکل ۳-۶ علاوه بر وجود صفحات بلوری نانوذرات اکسید سریم، یک پیک اضافی در 2θ برابر ۲۱ درجه مشاهده شده که مربوط به پلی‌متیل متاکریلات) است [۲۴]. از طیف XRD نانوکامپوزیت مشاهده می‌شود که الحاق نانوذرات در پلیمر، موجب کاهش بلورینگی آن شده به طوری که ارتفاع و شدت پیک نانوکامپوزیت پلیمری نسبت به نانوذرات اکسید سریم کاهش یافته است. این رفتار نشان می‌دهد که پلی‌متیل متاکریلات در صفحات نانوذرات اکسید نیکل در تمام جهات پیوند برقرار کرده است.



شکل ۳-۴ طیف XRD نانوذرات اکسید سریم



شکل ۳-۵ طیف XRD نانو کامپوزیت Ag-CeO_2



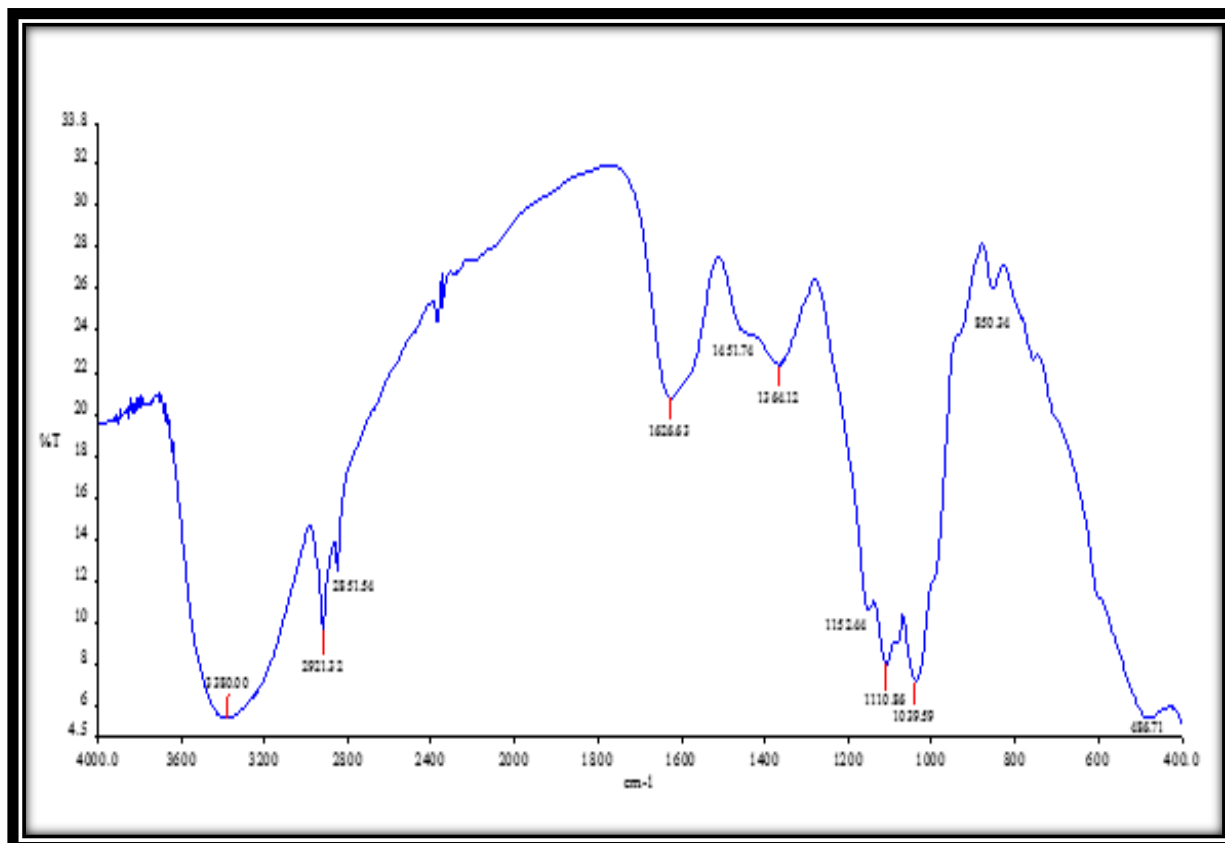
شکل ۳-۶ طیف XRD نانوکامپوزیت پلیمری $\text{Ag-CeO}_2/\text{PMMA}$

۳-۲ - بررسی طیف بینی ارتعاشی FT-TR

در هر مرحله ترکیبات به دست آمده به وسیله طیف بینی ارتعاشی FT-IR مورد بررسی و تأیید قرار گرفتند. نمودارهای طیف FT-IR نانوذرات CeO_2 ، نانو کامپوزیت Ag-CeO_2 ، پلی (متیل متاکریلات) و نانو کامپوزیت پلیمری $\text{Ag-CeO}_2/\text{PMMA}$ به ترتیب در شکل های ۳-۷، ۳-۸ و ۳-۹ نشان داده شده اند.

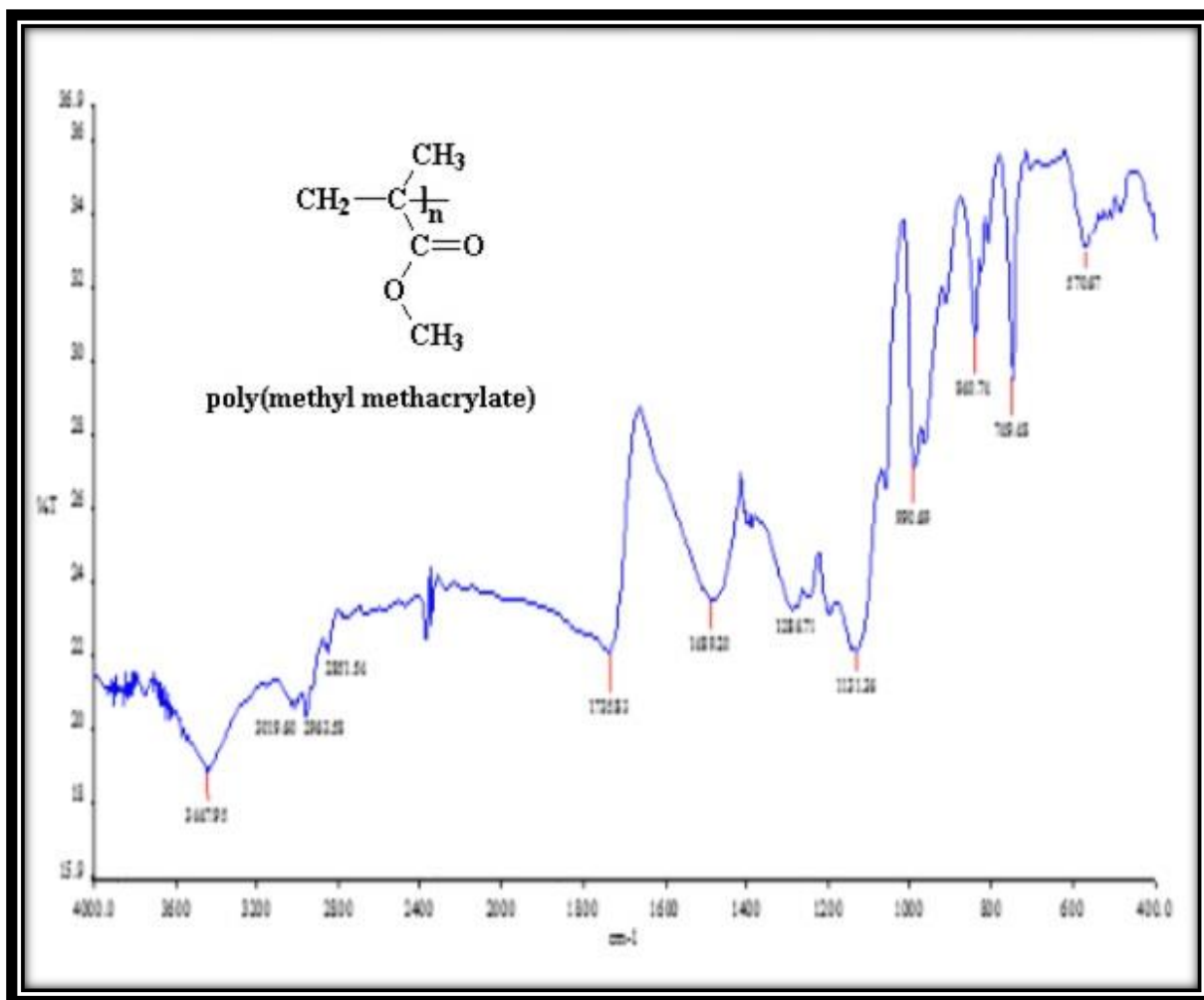
نوار پهن مشاهده شده در طیف نانوکامپوزیت Ag-CeO_2 (شکل ۳-۷) در ناحیه 3380 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل، جذب سطحی نانوکامپوزیت می باشد. نوارهای جذبی در نواحی ۲۹۲۱، ۲۸۵۱، ۱۶۲۶، ۱۴۵۱، ۱۳۶۴، ۱۱۵۲، 1110 cm^{-1} مربوط به حضور CTAB در ترکیب است. موقعیت برخی از پیک ها به نوار های جذبی بالاتر رفته که احتمالاً ناشی از برهمکنش میان CTAB و نانوذرات CeO_2

می‌باشد [۹]. نوارهای 2928 و 2848 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های CH_2 و CH_3 می‌باشند. نوار قوی در عدد موجی 486 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی Ce-O می‌باشد [۵۴].



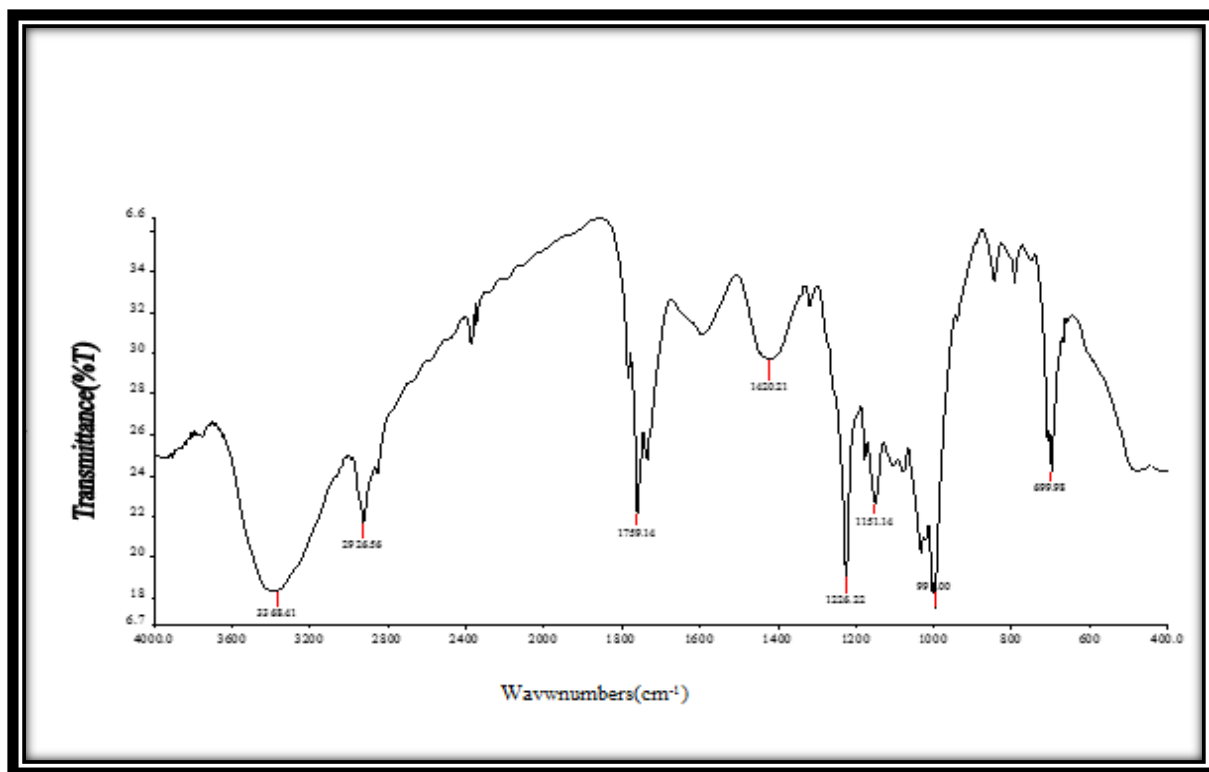
شکل ۳-۷ طیف FT-IR نانوکامپوزیت Ag-CeO_2

طیف FT-IR پلی(متیل متاکریلات) خالص در شکل ۳-۸ نشان داده شده است. نوارهای جذبی مشاهده شده در نواحی 749 و 990 cm^{-1} مربوط به شیوهی ارتعاشی C-C گروه‌های الکیلی و ناحیه 1131 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی کربن-اکسیژن گروه اتری و ناحیه 1489 cm^{-1} مربوط به ارتعاش C-H گروه‌های الکیلی و ناحیه 1735 cm^{-1} مربوط به ارتعاش گروه عاملی کربونیل کربوکسیلات (C=O) و نواحی 2360 و 2963 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی O-CH_3 می‌باشد [۵۵].



شکل ۳-۸ طیف FT-IR پلی (متیل متاکریلات)

شکل ۳-۹ طیف FT-IR نانوکامپوزیت پلیمری Ag-CeO_2 /پلی (متیل متاکریلات) را نشان می‌دهد. در این نمودار طیفی علاوه بر نوارهای ارتعاشی مشاهده شده در پلی متیل متاکریلات، نوار ارتعاشی در ناحیه cm^{-1} ۷۰۰^۱ نیز مشاهده شده که مربوط به نوار ارتعاشی Ce-O نانوذرات اکسید سریم می‌باشد.



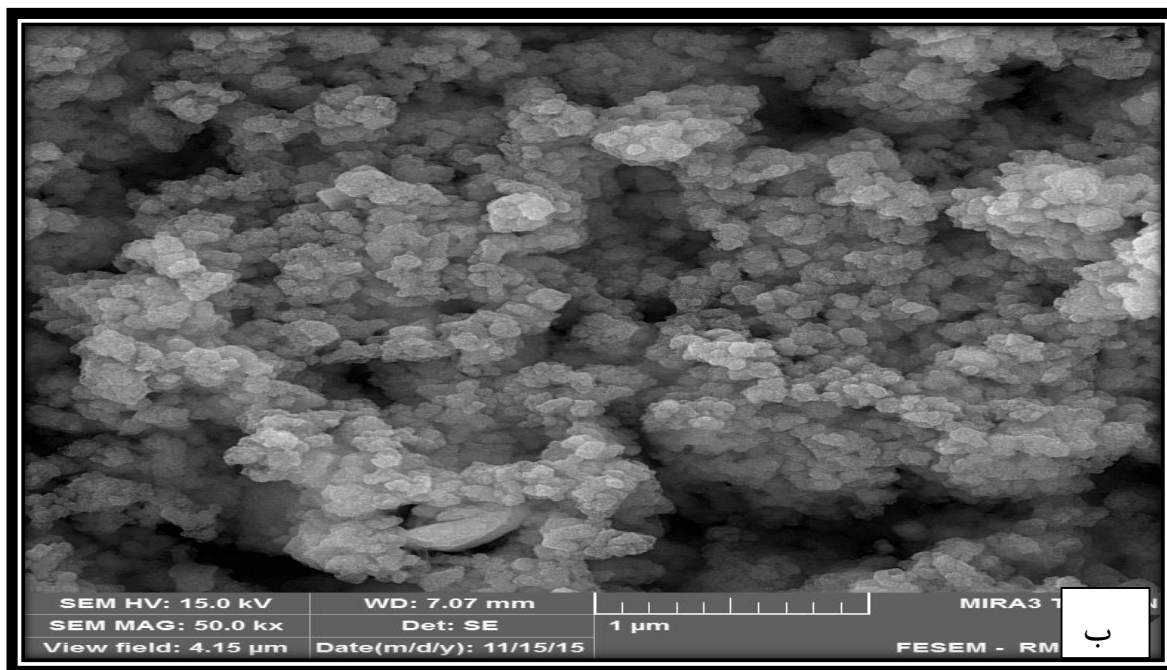
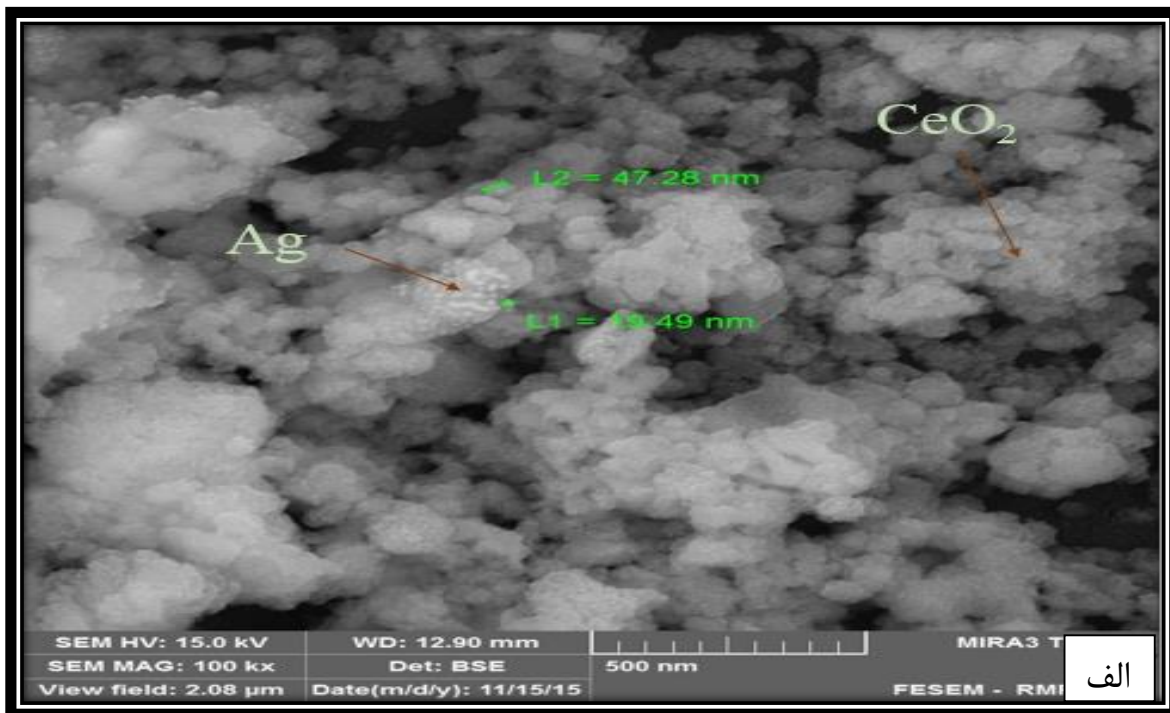
شکل ۳-۹ طیف FT-IR نانوکامپوزیت پلیمری $\text{Ag-CeO}_2/\text{PMMA}$

۳-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی

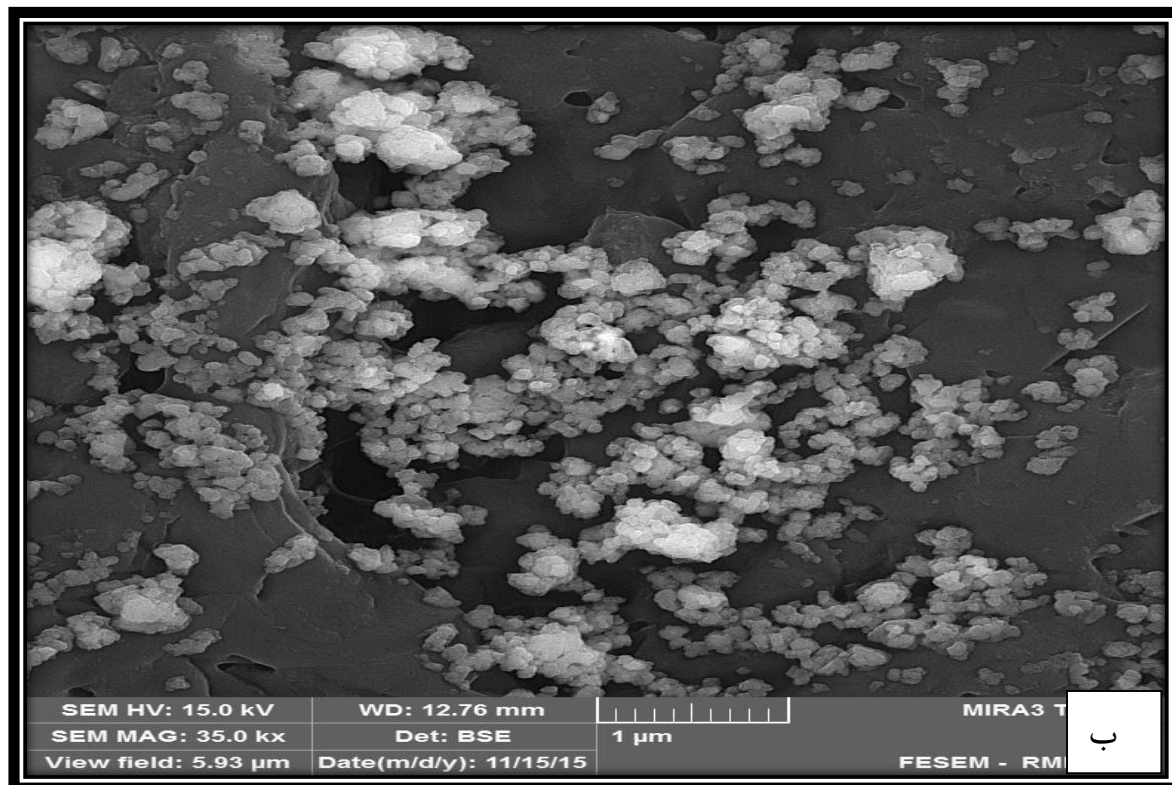
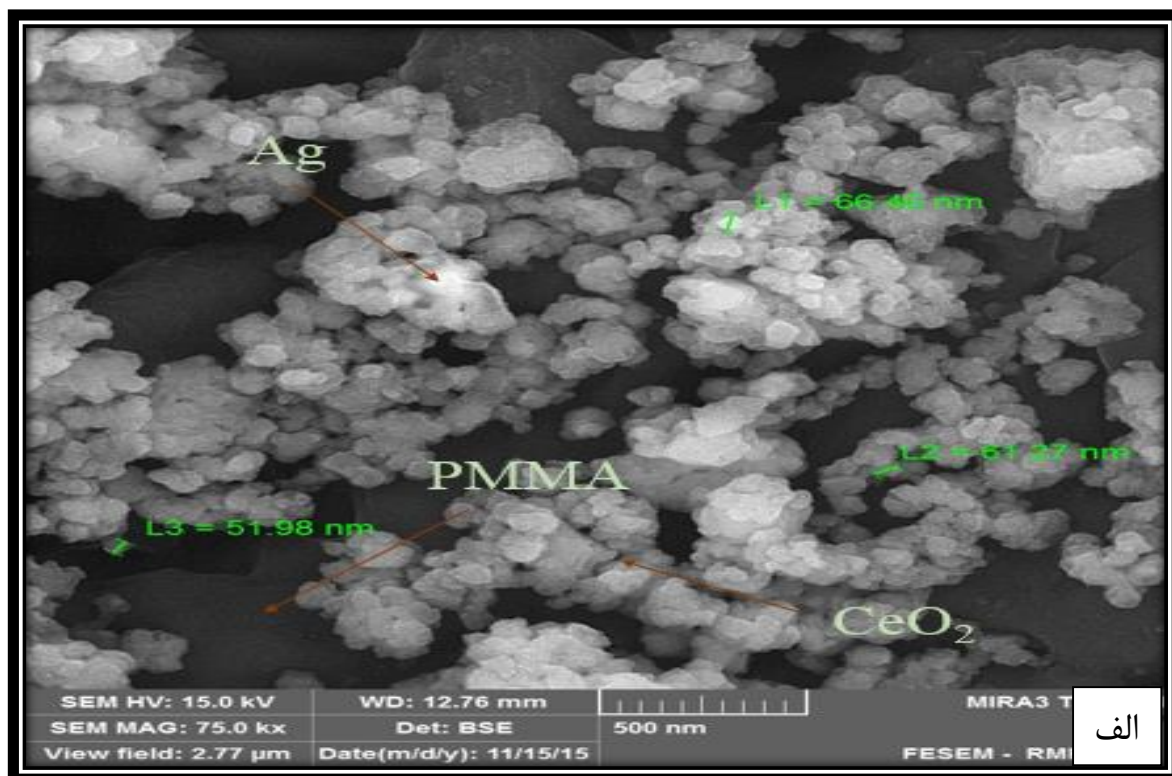
مورفولوژی سطح نانو کامپوزیت Ag-CeO_2 و نانوکامپوزیت پلیمری $\text{Ag-CeO}_2/\text{PMMA}$ (متیل متاکریلات) به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر زمینه مورد مطالعه قرار گرفته که به ترتیب در شکل‌های ۳-۱۰ و ۳-۱۱ نشان داده شده است.

همان طوری که در شکل ۳-۱۰ مشاهده شده ذرات نانو کامپوزیت به صورت کلوخه ای و نامنظم هستند و اندازه ذرات در محدوده ۱۹ الی ۴۷ نانومتر می‌باشد. شکل ۳-۱۱ مورفولوژی سطح نانوکامپوزیت پلیمری $\text{Ag-CeO}_2/\text{PMMA}$ (متیل متاکریلات) را نشان می‌دهد. در این شکل نانوکامپوزیت سنتز شده در ماتریس پلیمر توزیع یکنواخت و در برخی نواحی بصورت کلوخه‌ای پراکنده شده اند. اندازه‌ی ذرات نانوکامپوزیت پلیمری

در حدود ۶۰ نانومتر می‌باشد. همانطور که مشاهده شده در اثر پلیمریزاسیون نانوذرات به خوبی در ماتریس پلیمر پخش شده‌اند.



شکل های ۳-۱۰ تصاویر FE-SEM نانوذرات کامپوزیت Ag-CeO₂ در مقیاس‌های الف) ۵۰۰ nm
 ب) ۱ μ m

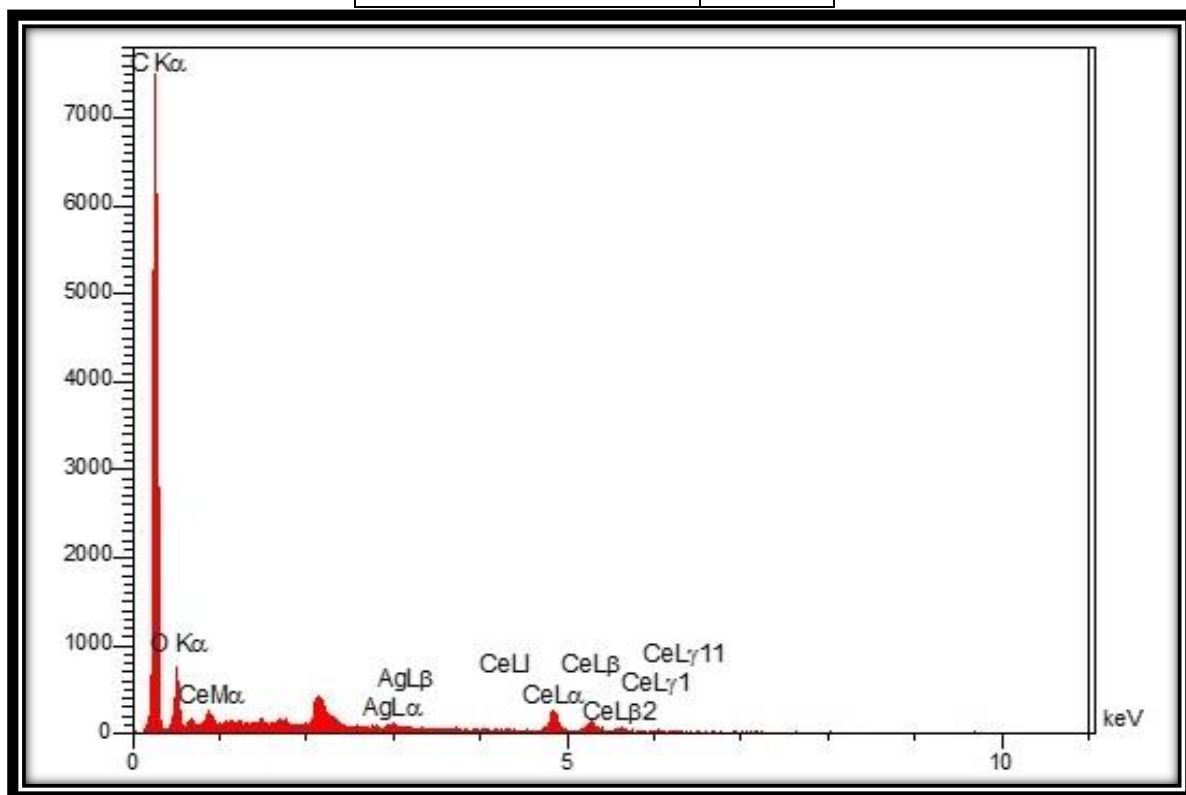


شکل های ۳- ۱۱ تصاویر FE-SEM نانوذرات کامپوزیت پلیمری Ag-CeO₂ /PMMA در مقیاس های الف) ۵۰۰nm
 ب) ۱μm

طیف EDX نانوکامپوزیت پلیمری در شکل ۳-۱۲ اطلاعات کاملی از عناصر تشکیل دهنده موجود در بافت را می‌دهد. وجود عناصر تشکیل دهنده نانوکامپوزیت پلیمری بر اساس فرضیه‌ی سریم، اکسیژن، کربن و نقره استوار است که نمودار طیف EDX آن را تایید می‌کند. پیک‌های سریم، اکسیژن، نقره و به مقدار زیادی کربن در طیف EDX مشاهده شده است.

جدول ۳-۲: نمودار EDX مربوط به نانوکامپوزیت پلیمری Ag-CeO₂ /PMMA

عنصر	درصد وزنی
سریم	۶
اکسیژن	۱۵
کربن	۷۹



شکل ۳-۱۲ نمودار EDX نانوکامپوزیت پلیمری Ag-CeO₂ /PMMA

۴-۳- آنالیز حرارتی همزمان TGA/DTG

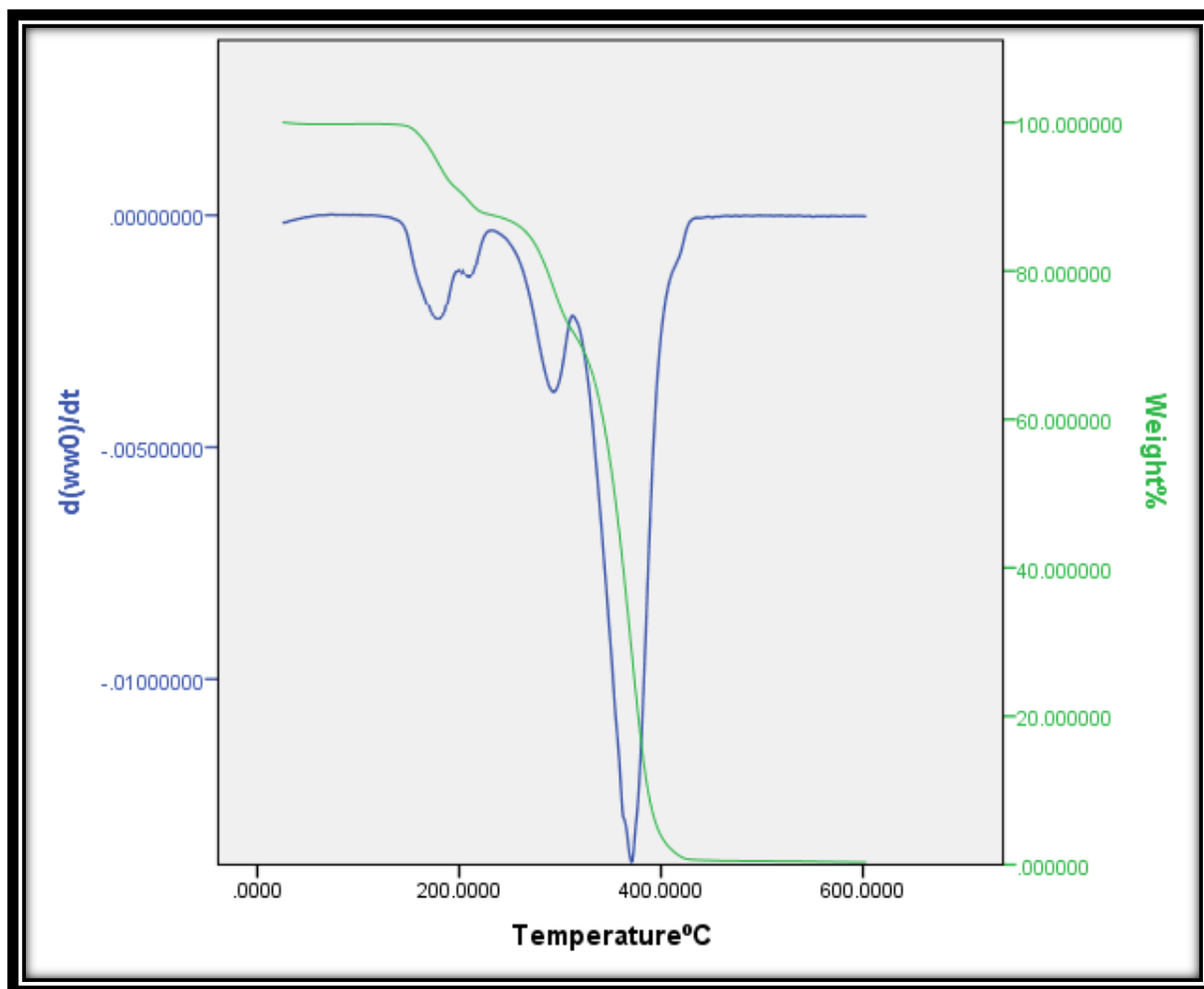
به منظور بررسی پایداری حرارتی نانوکامپوزیت پلیمری، آنالیز حرارتی همزمان از پلیمر و نانوکامپوزیت پلیمری ثبت و به ترتیب در شکل‌های ۳-۱۳ و ۳-۱۴ نشان داده شده است.

آزمون آنالیز حرارتی همزمان پلی‌متیل متاکریلات و نانوکامپوزیت پلیمری تحت جونیتروژن و در محدوده‌ی دمایی ۲۵ الی ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت روبش ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه انجام گرفت. در شکل ۳-۱۳ منحنی ترموگراف TGA پلی‌متیل متاکریلات، نشان می‌دهد که فرآیند کاهش جرم که مربوط به تخریب زنجیره‌های پلیمر می‌باشد در چهار مرحله اتفاق افتاده است.

کاهش جرم ۱۲ درصدی در محدوده دمایی ۱۳۰ الی ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد است. پیک مربوط به آن را در نمودار DTG در دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌کنیم. مربوط به تخریب زنجیره‌های پلیمر با وزن مولکولی پایینتر می‌باشد. همچنین پیک کوچکی در محدوده دمایی ۲۰۰ الی ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد با کاهش جرم ۶ درصدی که پیک مربوط به آن در نمودار DTG در دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌کنیم. تخریب زنجیره اصلی پلیمر در دو مرحله از دمای ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد شروع و در دمای ۴۴۰ درجه سانتی‌گراد به پایان می‌رسد. کاهش جرم ۸۰ درصدی مربوط به مجموع دو پیک در نمودار TGA می‌باشد. پیک‌های مربوطه در ۲۹۰ و ۳۷۰ درجه سانتی‌گراد نمودار DTG نیز آمده است [۲۴]. کاهش جرم ۸۶ درصدی که از دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد شروع و در ۴۴۰ درجه سانتی‌گراد خاتمه یافته است مربوط به تخریب زنجیره‌های پلیمر با وزن مولکولی بالاتر می‌باشد [۵۶].

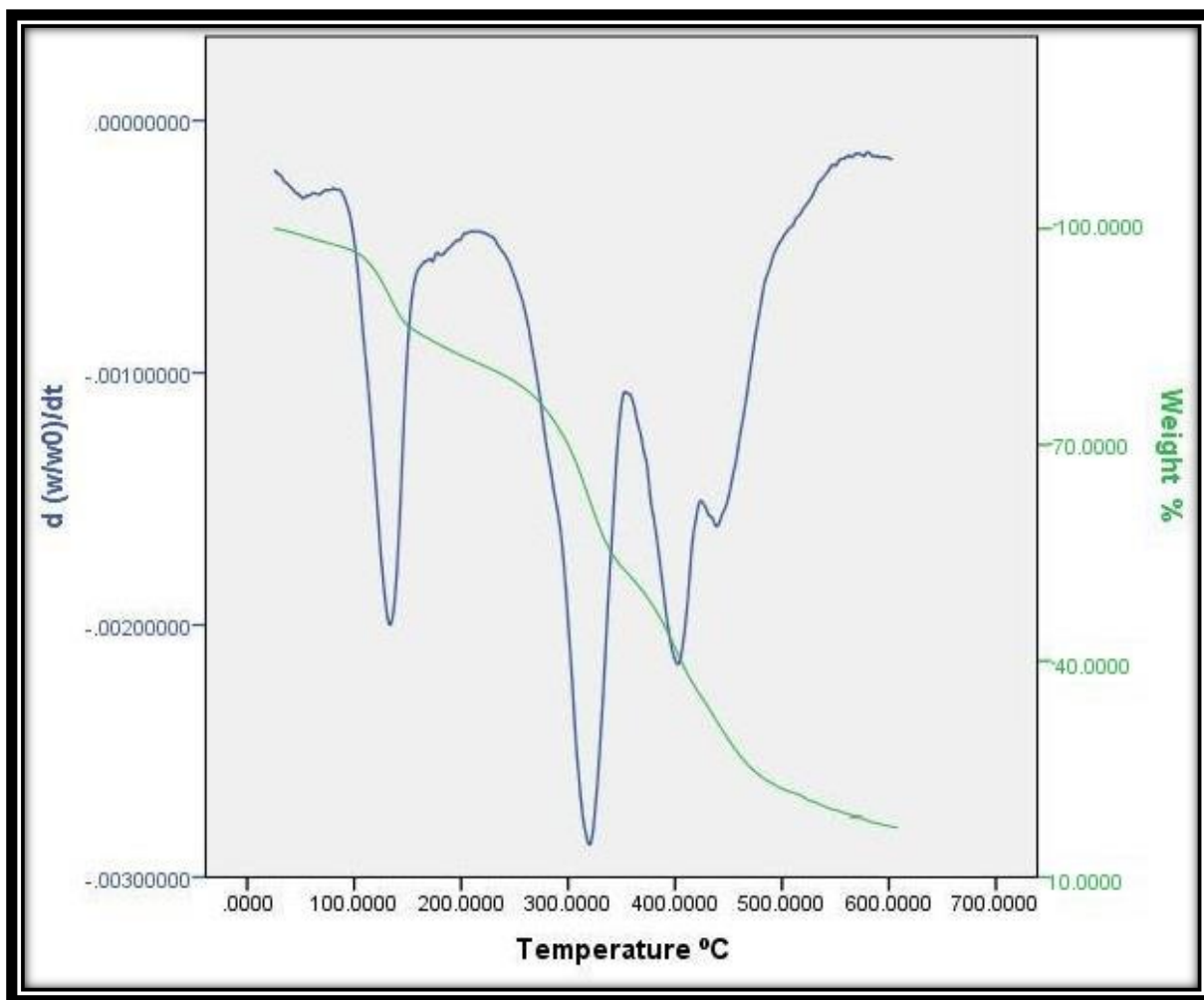
نمودار TGA/DTG در شکل ۳-۱۴ مربوط به نانوکامپوزیت پلیمری Ag-CeO₂/پلی‌متیل متاکریلات را نشان می‌دهد. رفتار مشابهی در آنالیز گرمایی نانوکامپوزیت پلیمری متیل متاکریلات با نانوذرات Ag-CeO₂ مشاهده شده است. کاهش جرم ۱۵ درصدی در محدوده دمایی ۱۲۰ الی ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در نمودار

TGA مشاهده می شود. که پیک مربوط به آن در نمودار DTG در دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد مشاهده می گردد. این کاهش جرم مربوط به خروج آب سطحی نانوذرات و خروج سورفکتانت از سطح نانوذرات می باشد. کاهش جرم ۵۴ درصدی در محدوده دمایی ۲۲۰ الی ۳۶۰ درجه سانتی گراد می باشد. پیک مربوط به آن در نمودار DTG در ۳۴۰ درجه سانتی گراد مشاهده می کنیم. کاهش وزن ۱۰ درصدی مربوط به محدوده دمای ۳۶۰ الی ۴۷۰ درجه سانتی گراد در مجموع در نمودار TGA قابل مشاهده است. پیک مربوط به آن در دمای ۴۲۰ درجه سانتی گراد قابل مشاهده است. پیک کوچکی در محدوده دمایی ۴۷۰ الی ۵۱۰ درجه سانتی گراد در با کاهش جرم ۵ درصد، در نمودار TGA قابل مشاهده است. پیک DTG آن در دمای ۴۹۰ درجه سانتی گراد می باشد. با توجه به نمودار پلیمر شکل ۳-۱۴ شروع تخریب زنجیره اصلی پلیمر در نانو کامپوزیت پلیمری با تخریب ۶۹ درصدی مربوط به پلیمر می باشد [۵۶ و ۲۴].



شکل ۳-۱۳ نمودار TGA/DTA پلی متیل متاکریلات

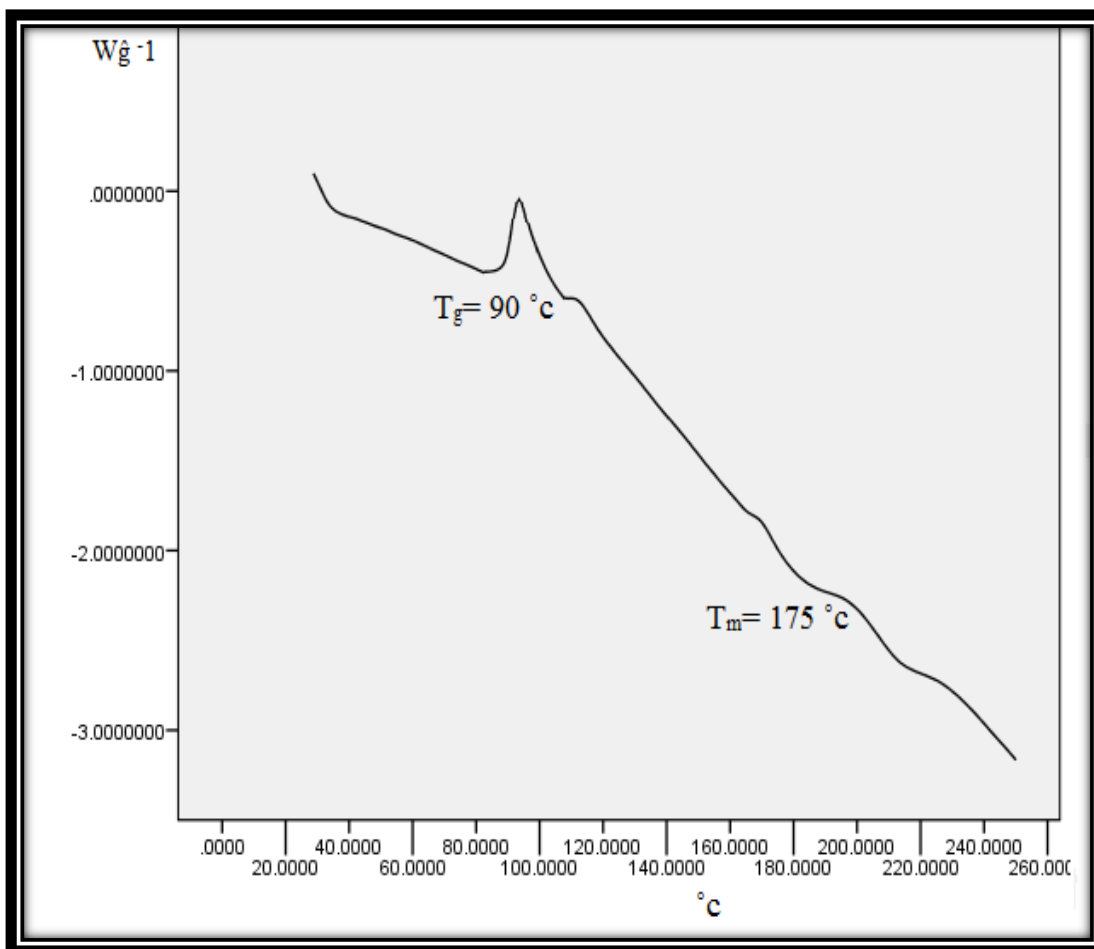
نتایج آنالیز حرارتی پلی متیل متاکریلات و نانوکامپوزیت پلیمری نشان می دهد با حضور ۵ درصد وزنی نانوکامپوزیت در بافت پلی متیل متاکریلات، مقاومت حرارتی آن به میزان ۲۰ درجه سانتی گراد، از پلیمر افزایش یافته است. بنابراین پخش ۵ درصدی نانوکامپوزیت در بافت پلی متیل متاکریلات سبب بهبود در خواص حراتی پلی متیل متاکریلات شده است و بیانگر این رفتار است که Ag-اکسید سریم در نقش یک پایدارکننده ی حرارتی جهت افزایش پایداری حرارتی پلی متیل متاکریلات می باشد.



شکل ۳-۱۴ نمودار TGA/DTA نانوکامپوزیت پلیمری $Ag-CeO_2/PMMA$

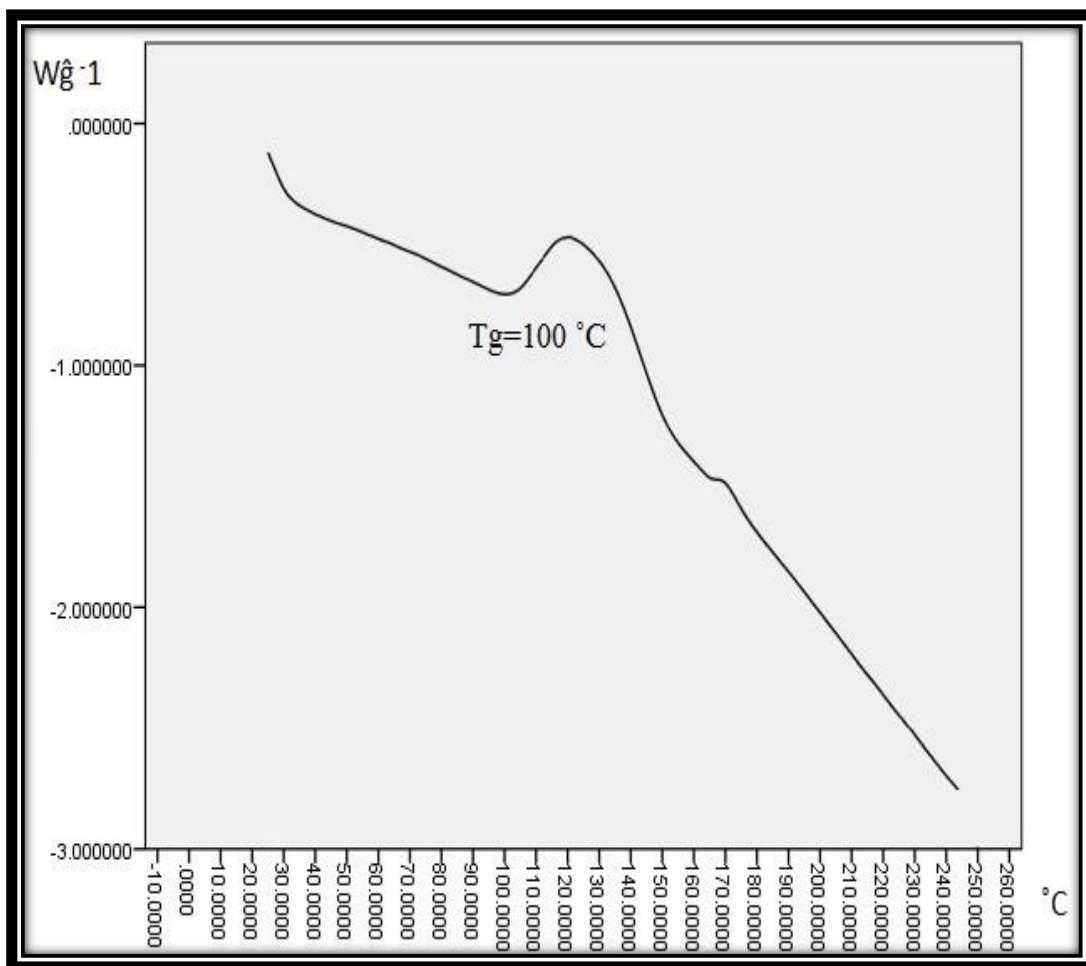
۳-۵- آنالیز حرارتی DSC

جهت بررسی دمای انتقال شیشه در نانوکامپوزیت پلیمری $Ag-CeO_2$ /پلی متیل متاکریلات ، آنالیز حرارتی DSC از پلیمر و نانوکامپوزیت پلیمری ثبت شده و به ترتیب در شکل های ۳-۱۵ و ۳-۱۶ نشان داده شده است. آزمون آنالیز حرارتی DSC با سرعت روبشی ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه در جو نیتروژن در محدوده دمایی ۲۵ الی ۲۵۰ درجه سانتی گراد انجام گرفته است.



شکل ۳-۱۵ نمودار DSC پلی(متیل متاکریلات)

در بررسی نمودار DSC مربوط به پلی‌متیل متاکریلات در شکل ۳-۱۵ دمای انتقال شیشه در ۹۰ درجه سانتی‌گراد، دمای ذوب در ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد مشاهده شده است. نمودار DSC از نانوکامپوزیت پلیمری در شکل ۳-۱۶ نشان می‌دهد که دمای انتقال شیشه میانی در ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق افتاده است.



شکل ۳-۱۶ نمودار DSC نانوکامپوزیت پلیمری $\text{Ag-CeO}_2/\text{PMMA}$

دمای انتقال شیشه (T_g) یک انتقال فاز مرتبه‌ی دوم کاذب (baseline shift) و در اصل دمایی است که پلاستیک هنگامی که بعد از گرم شدن به سرعت سرد شود از حالت خمیری شکل به حالت شیشه‌ای و سخت تغییر شکل می‌دهد. در این دما پیوندهای ثانویه‌ی ضعیف، عامل اتصال زنجیره‌های پلیمر به یکدیگر، شکسته و ماکرومولکول‌ها شروع به حرکت می‌کنند. بنابراین می‌توان گفت دمای انتقال شیشه (T_g) معیاری از درجه‌ی آزادی چرخشی است، و هر چه دمای انتقال شیشه یک پلیمر ترموپلاستیک کمتر باشد، نشان‌دهنده‌ی خاصیت پلاستیکی بیشتر آن است. بهبودی رفتار در دمای انتقال شیشه بیانگر ایجاد پیوند شیمیایی قوی بین نانوذرات و زنجیره‌های پلیمر می‌باشد [۵۷-۵۸].

۳-۶ - خاصیت فتوکاتالیزوری

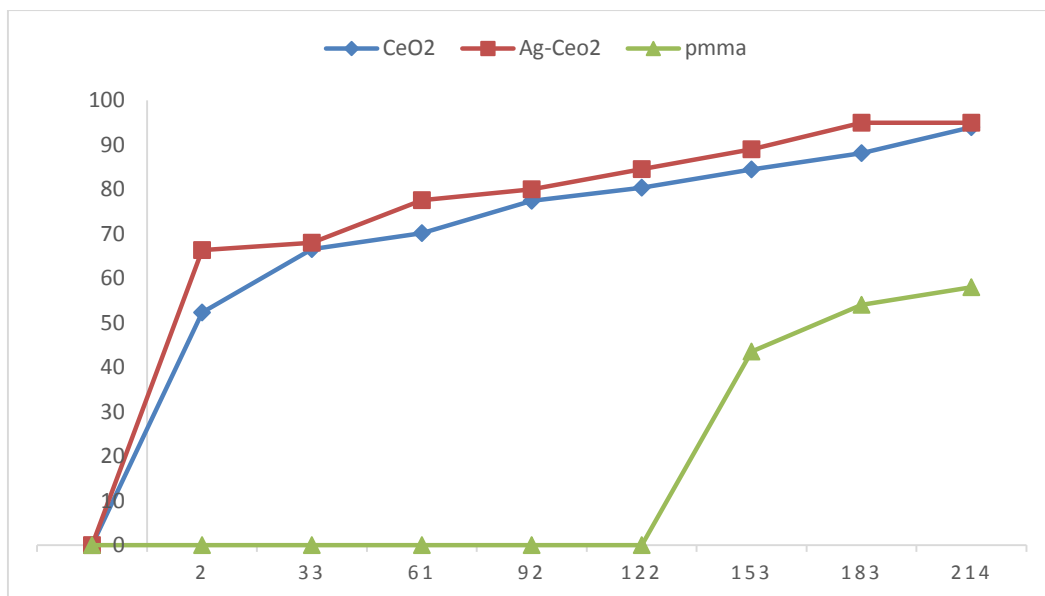
نانوذرات اکسید سریم، نانو کامپوزیت Ag-اکسید سریم و نانو کامپوزیت پلیمری Ag-CeO₂/PMMA

جهت تخریب رنگ متیل اورانژ در آب طبق روش گفته شده در بخش ۲-۷ مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

در طیف جذبی متیل اورانژ نوار جذبی در طول موج ۴۶۴ نانومتر مربوط به وجود پیوند آزو در ساختار متیل اورانژ مشاهده شده است. در فرآیند فتوکاتالیزوری در اثر تابش نور UV جذب محلول کاهش می‌یابد که به علت شکسته شدن پیوند آزو در متیل اورانژ است. پس با اندازه‌گیری جذب محلول متیل اورانژ در حضور نانوذرات اکسید سریم در طول موج ۴۶۴ nm طی زمان‌های معین می‌توان از میزان تخریب رنگدانه متیل اورانژ مطلع شد.

در این راستا از درصد تخریب یعنی رابطه (۱-۱) به عنوان معیاری از فعالیت فتوکاتالیزوری استفاده می‌شود. درصد تخریب فتوکاتالیزوری برای محلول آبی متیل اورانژ شده در حضور نانو ذرات CeO₂، نانوذرات کامپوزیت Ag-CeO₂ و نانو کامپوزیت پلیمری Ag-CeO₂/PMMA در حضور تابش فرابنفش پس از گذشت ۲۴۰ دقیقه در شکل ۳-۱۷ نشان داده شده است.

به طور کلی در واکنش‌های فتوکاتالیزوری، با تابش پرتو ماوراء بنفش به نانوذره، الکترون در نوار ظرفیت برانگیخته شده و به نوار رسانش فتوکاتالیزور منتقل و یک جفت الکترون-حفره ایجاد می‌گردد. حفره تولیدی در سطح واکنش داده و رادیکال هیدروکسیل (OH•) را ایجاد می‌کند. الکترون‌های موجود در نوار رسانش نیز در واکنش‌های کاهش‌ی شرکت می‌کنند. این الکترون‌ها عموماً با اکسیژن هوا محلول در آب واکنش داده و رادیکال آنیونی سوپر اکسید (O₂•⁻) ایجاد می‌کنند و در نهایت این رادیکال‌های آزاد وارد واکنش‌های تجزیه می‌گردند و رنگدانه آلی را تجزیه می‌کنند [۵۹].



شکل ۳-۱۷ نمودار درصد تخریب فتوکاتالیز بر حسب زمان

به طور کلی در واکنش‌های فتوکاتالیزوری، با تابش پرتو ماوراء بنفش به نانوذره، الکترون در نوار ظرفیت برانگیخته شده و به نوار رسانش فتوکاتالیزور منتقل و یک جفت الکترون-حفره ایجاد می‌گردد. حفره تولیدی در سطح واکنش داده و رادیکال هیدروکسیل (OH^\bullet) را ایجاد می‌کند. الکترون‌های موجود در نوار رسانش نیز در واکنش‌های کاهش‌ی شرکت می‌کنند. این الکترون‌ها عموماً با اکسیژن هوا محلول در آب واکنش داده و رادیکال آنیونی سوپر اکسید ($\text{O}_2^{\bullet-}$) ایجاد می‌کنند و در نهایت این رادیکال‌های آزاد وارد واکنش‌های تجزیه می‌گردند و رنگدانه آلی را تجزیه می‌کنند [۵۸].

نانو کامپوزیت Ag-CeO_2 نسبت به نانو ذرات CeO_2 فعالیت فتوکاتالیزوری بالاتری از خود نشان می‌دهد. که حضور نقره از ترکیب مجدد الکترون - حفره جلوگیری می‌کند. این امر باعث کم شدن اختلاف نوار انرژی شده و فعالیت فتوکاتالیزوری را افزایش می‌دهد. در مقابل فعالیت کاتالیزوری نانو کامپوزیت پلیمری به دلیل حضور زنجیره‌های پلیمری کم می‌شود. عبارتی حضور پلیمر در سطح نانوذرات مانع جذب مولکول‌های متیل اورانژ و همچنین تماس هوا با آن‌ها می‌شود، در نتیجه رادیکال‌های هیدروکسیل کمتری ایجاد می‌شود و تخریب متیل اورانژ کاهش می‌یابد.

۷-۳ - نتیجه گیری نهایی

افزایش پایداری حرارتی در پلاستیک‌ها سبب مقاومت آن‌ها در برابر تجزیه و متلاشی شدن از طریق عواملی چون دریافت انرژی حرارتی ناشی از گرما، برش مکانیکی و یا واکنش‌های اکسیداسیون می‌شود. از طرف دیگر افزایش در دمای انتقال شیشه در این گروه از پلیمرها سبب می‌شود در دمای بالاتری حالت خمیری پیدا کنند که این مزیت سبب کاهش نفوذپذیری می‌شود. بنابراین از انواع پرکننده‌ها جهت رسیدن به پایداری حرارتی بالاتر و بهبود در دمای انتقال شیشه‌ی پلاستیک‌ها استفاده شده است. اما باید توجه داشت امروزه استفاده از عناصر سنگین در بافت پلیمرهای پلاستیک، هر چند ممکن است باعث بهبودی رفتار پلیمر شود ولی به دلیل اثرات زیست محیطی ممنوع شده است [۶۰].

در این پژوهش نانو کامپوزیت $Ag-CeO_2$ ، به علت دارا بودن خواص گرمایی خوب در نقش تقویت‌کننده‌ی ماتریس پلی‌متیل متاکریلات انتخاب شد. جهت سنتز نانو کامپوزیت پلیمری، ابتدا نانوذرات اکسید سریم به روش رسوب شیمیایی در حضور پایدار کننده CTAB سنتز و به عبارتی درجا اصلاح شد. سپس با افزودن نقره به آن نانو کامپوزیت $Ag-CeO_2$ سنتز گردید. نانو کامپوزیت پلیمری با ۵ درصد وزنی $Ag-CeO_2$ به روش پلیمریزاسیون توده‌ای درجا سنتز شد. نتایج آنالیز TGA/DTA و DSC نشان داد که مقاومت حرارتی نانو کامپوزیت پلیمری ۲۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داشته است. دمای انتقال شیشه ۱۰ درجه سانتی‌گراد بهبود یافته است. همچنین خاصیت فتوکاتالیزوری سه ترکیب CeO_2 ، $Ag-CeO_2$ و $Ag-CeO_2/PMMA$ مورد بررسی قرار گرفت.

در پایان پایداری حرارتی و دمای انتقال شیشه نانو کامپوزیت پلیمری با چندین کار مشابه مقایسه شد که اطلاعات مربوطه در جدول ۲-۳ گردآوری شده است.

جدول ۳-۳: دمای انتقال شیشه و مقاومت حرارتی نانو کامپوزیت‌های پلیمری

مرجع	افزایش مقاومت حرارتی (C°)	افزایش دمای انتقال شیشه (C°)	روش سنتز	غلظت نانوذرات	نانو کامپوزیت
۲	۳۰	۱۰	پلیمراسیون حلالی	۵ درصد	Ni/ پلی (متیل متاکریلات)
۶۱	۸۷	۱۲	پلیمراسیون حلالی	۴ درصد	Cu/ پلی (متیل متاکریلات)
۴۲	۲۶	----	پلیمریزاسیون حلالی	۲ درصد	Ag/ پلی (متیل متاکریلات)
کار حاضر	۲۰	۱۰	پلیمراسیون درجا بالک	۵ درصد	Ag-CeO ₂ / پلی (متیل متاکریلات)

از مقایسه داده های جدول ۳-۲ نشان می‌دهد که نانو کامپوزیت پلیمری تهیه شده در این کار پژوهشی، پایداری حرارتی کمتری (۲۰ درجه سانتی‌گراد) نسبت به کارهای مشابه داشته است.

در بررسی رفتار فتو کاتالیزوری نیز ترکیب اکسید سریم فعالیت بالایی از خود نشان داده که داده های مقایسه ای با کار های قبلی در جدول ۳-۳ آورده شده است.

جدول ۳-۴: مقایسه درصد تخریب فتوکاتالیزورها

بشینه تخریب	نانو کامپوزیت پلیمری	مرجع	زمان بر حسب ساعت	بشینه تخریب	نانو کامپوزیت
۱۹	NiO/PMMA	۲	۴:۳۰	۴۵	NiO
۲۰	CuO/PMMA	۶۱	۴:۳۰	۷۰	CuO
۵۸	Ag-CeO ₂ /PMMA	کار حاضر	۴	۹۴	Ag-CeO ₂

فعالیت فتوکاتالیزوری نانو کامپوزیت Ag-CeO₂ در تخریب رنگدانه متیل اورانژ مورد بررسی قرار گرفت. از مقایسه داده ها نتیجه گرفته می شود. که قدرت تخریب بیشتری نسبت به نانو ذرات دیگر داشته است. بیشینه تخریب رنگدانه مربوط به نانو کامپوزیت بعد از ۴ ساعت ۹۴ درصد می باشد، در طول موج به کار رفته مشخص شد اوربیتال 4f اکسید سریم نقش مهمی در تجزیه رنگ ایفا می کند. در واقع الکترون های برانگیخته به این ترازها که موجب تشکیل عوامل اکسنده و تخریب رنگ می گردند. همچنین حضور نقره اضافه شده به نانو ذرات اکسید سریم موجب افزایش درصد تخریب می شود [۵۱].

۳-۹- آینده نگری

(۱) نسبت های مختلف نانو کامپوزیت به مونومر و بررسی خواص نانو کامپوزیت پلیمری حاصل

(۲) بررسی تاثیر حضور نانو کامپوزیت نقره اکسید سریم بر تخریب رنگدانه های دیگر و همچنین

بررسی تاثیر غلظت های نقره بر افزایش میزان خاصیت فتوکاتالیزوری

(۳) بررسی فلزات نجیب دیگر بر نانوذره اکسید سریم و تاثیر حضور آنها بر خواص نانو ذره.

منابع

- [۱] طاهری ر، پایان نامه ارشد، (۱۳۹۲) "اصلاح سطح نانوذرات اکسید مس (II) دانشکده شیمی، دانشگاه شاهرود، ص ۲-۴.
- [۲] بابایی نیاورزی ف، پایان نامه ارشد، (۱۳۹۳) "تهیه، شناسایی و بررسی خواص کامپوزیت پلیمری تولید شده توسط اتصال با نانوذره‌ی اکسید نیکل (II) دانشکده شیمی، دانشگاه شاهرود، ص ۳-۴.
- [3] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller (2004) "Photoinduced reactivity of titanium dioxide", *Progress in Solid State Chemistry*, 32, 33-177.
- [4] J. C. Colmenares, R. Luque, J. M. Campelo, F. Colmenares, Z. Karpiński, A. A. Romero (2009) "Nanostructured photocatalysts and their applications in the photocatalytic transformation of lignocellulosic biomass", *Materials*, 2, 2228-2258.
- [5] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor (2004) "Recent advances in the liquid-phase syntheses of Inorganic nanoparticles", *Chemical Reviews*, 104, 3893-3946.
- [6] S. S. Lee, W. Song, M. Cho, H. L. Puppala, P. Nguyen, H. Zhu, V. L. Colvin (2013) "Antioxidant properties of cerium oxide nanocrystals as a function of nanocrystal diameter and surface coating" *ACS nano*, 7, 9693-9703.
- [7] H. E. Liying, S. U. Yumin, J. Lanhong, S. H. I. Shikao (2015) "Recent advances of cerium oxide nanoparticles in synthesis, luminescence and biomedical studies: A review" *Journal of Rare Earths*, 33, 791-799.
- [8] S. A. Ansari, M. M. Khan, M. O. Ansari, S. Kalathil, J. Lee, M. H. Cho (2014) "Band gap engineering of CeO₂ nanostructure using an electrochemically active biofilm for visible light applications" *RSC Advances*, 4, 16782-16791.
- [9] O. Zuas, H. Abimanyu, W. Wibowo (2014) "Synthesis and characterization of nanostructured CeO₂ with dyes adsorption property" *Processing and Application of Ceramics*, 8, 39-46.
- [10] Y. X. Li, X. Z. Zhou, Y. Wang, X. Z. You (2004) "Preparation of nano-sized CeO₂ by mechanochemical reaction of cerium carbonate with sodium hydroxide" *Materials letters*, 58, 245-249.

- [11] C. Sun, H. Li, Z. Wang, L. Chen, X. Huang, (2004) "Synthesis and characterization of polycrystalline CeO₂ nanowires", *Chemistry Letters*, 33, 662-663.
- [12] K. Zhou, X. Wang, X. Sun, Q. Peng, Y. Li (2005) "Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes", *Journal of Catalysis*, 229, 206-212.
- [13] M. Darroudi, M. Sarani, R. K. Oskuee, A. K. Zak, H. A. Hosseini, L. Gholami (2014) "Green synthesis and evaluation of metabolic activity of starch mediated nanoceria" *Ceramics International*, 40, 2041-2045.
- [14] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun (2003). "Nanocomposite Science and " Weinheim, Germany, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, 1-3, 111.
- [۱۵] مرآئی ع ، بصری س ، (۱۳۸۶) " پوشش های نانو کامپوزیتی سرامیکی " چهارمین همایش ملی علوم و فناوری، دانشگاه صنعتی مالک اشتر ۱-۹۹.
- [16] J. K. Wessel (2004) "The handbook of advanced materials: enabling new designs" New Jersey, U.S.A, Wiley-Interscience publication, 2-4, 83-84, 165-166.
- [17] F. M. Nakhaee, M. B. Omran (2015) "Studying nano composite applications in industries." *GMP Review*, 576-583.
- [18] F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, R. E. Gorga (2006) "Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview" *Journal of Composite Materials*, 40, 1511-1575.
- [19] D. R. Paul, L. M. Robeson (2008) "Polymer nanotechnology: Nanocomposites" *Polymer*, 49, 3187-3204.
- [20] H. Zou, S. Wu, J. Shen (2008) "Polymer/silica nanocomposites: Preparation, characterization, properties, and applications" *Chemical Reviews*, 108, 3893-3957.
- [21] T. Kashiwagi, A. B. Morgan, J. M. Antonucci, M. R. VanLandingham, R. H. Harris, W. H. Awad, J. R. Shields (2003) "Thermal and flammability properties of a silica-poly (methylmethacrylate) nanocomposite" *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 2072-2078.
- [22] M. M. Demir, P. Castignolles, Ü. Akbey, G. Wegner (2007) "In-situ bulk Polymerization of dilute particle/MMA dispersions" *Macromolecules*, 40, 4190-4198.
- [23] L.Zhu, J. Guo, P. Liu (2016) "Effects of length and organic modification of attapulgite nanorods on attapulgite/polystyrene nanocomposite via in-situ radical bulk polymerization" *Applied Clay Science*, 119, 87-95.

- [24] M. A. Reyes-Acosta, A. M. Torres-Huerta, M. A. Domínguez-Crespo, A. I. Flores-Vela, H. J. Dorantes-Rosales, J. A. Andraca-Adame (2015) “Thermal, mechanical and UV-shielding properties of poly (Methyl Methacrylate)/Cerium dioxide hybrid systems Obtained by Melt Compounding” *Polymers*, 7, 1638-1659.
- [25] X. Huang, W. J. Brittain (2001) “Synthesis and characterization of PMMA nanocomposites by suspension and emulsion polymerization” *Macromolecules*, 34, 3255-3260.
- [26] A. Anzlovar, Z. C. Orel, M. Zigong (2010) “Poly (methyl methacrylate) composites prepared by in situ polymerization using organophillic nano-to-submicrometer zinc oxide particles” *European Polymer Journal*, 46, 1216-1224.
- [27] K. Nagai, T. Ui (2004) “Trends and Future of Monomer-MMA Technologies” *Sumitomo Chemicals*, 2, 4-13.
- [28] J. M. G. Cowie, V. Arrighi (2007) “Polymers: Chemistry and physics of modern materials” Third Edition, CRC press, U.S.A, 4, 59-60.
- [29] T. M. Wu, M. S. Chu (2005) “Preparation and characterization of thermoplastic vulcanizate/silica nanocomposites” *Journal of Applied Polymer Science*, 98, 2058-2063.
- [30] Y. H. Lai, M. C. Kuo, J. C. Huang, M. Chen (2007) “On the PEEK composites reinforced by surface-modified nano-silica” *Materials Science and Engineering: A*, 458, 158-169.
- [31] A. R. Mahdavian, M. Ashjari, A. B. Makoo (2007) “Preparation of poly (styrene–methyl methacrylate)/SiO₂ composite nanoparticles via emulsion polymerization: An investigation into the compatibilization” *European Polymer Journal*, 43, 336-344.
- [32] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima (2005) “TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects” *Japanese Journal of Applied Physics*, 44, 8269-8285.
- [33] M. Zhang, G. Sheng, J. Fu, T. An, X. Wang, X. Hu (2005) “Novel preparation of nanosized ZnO–SnO₂ with high photocatalytic activity by homogeneous co-precipitation method” *Materials letters*, 59, 3641-3644.
- [34] J. Tian, L. Chen, Y. Yin, X. Wang, J. Dai, Z. Zhu, P. Wu (2009) “Photocatalyst of TiO₂ /ZnO nano composite film: Preparation, characterization, and photodegradation activity of methyl orange” *Surface and Coatings Technology*, 204, 205-214.
- [35] C. Wang, X. Wang, B. Q. Xu, J. Zhao, B. Mai, P. A. Peng, J. Fu (2004) “Enhanced photocatalytic performance of nanosized coupled ZnO/SnO₂ photocatalysts for methyl

orange degradation” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 168, 47-52.

- [36] C. Wang, Y., P. Wang, J. Hou, J. Qian (2010) “Preparation, characterization and photocatalytic activity of a novel composite photocatalyst: Ceria-coated activated carbon” *Journal of Hazardous Materials*, 184, 1-5.
- [37] R. M. Mohamed, D. L. McKinney, W. M. Sigmund (2012) “Enhanced nanocatalysts” *Materials Science and Engineering*, 73, 1-13.
- [38] ایرجی بروجنی م و بهره ور م.ع و یوزباشی ا.ع، (۱۳۹۲) "تجزیه فتو کاتالیستی متیل اورنژ بر روی نانو کامپوزیت $CeO_2/MWCNTs$ " سومین همایش ملی سوخت، انرژی و محیط زیست، پژوهشکده مواد و انرژی، ۱-۶.
- [39] P. J, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo (2009) “Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of CeO_2 under visible light irradiation” *Applied Catalysis B: Environmental*, 85, 148-154.
- [40] A. Younis, D. Chu, Y. Kaneti, S. Li (2016) "Tuning the surface oxygen concentration of {111} surrounded ceria nanocrystals for enhanced photocatalytic activities" *Royal Society of Chemistry*, 8, 378-387.
- [41] H. Chun, W. Yizhong (1999) “Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater” *Chemosphere*, 39, 2107-2115.
- [42] V. V. Vodnik, J. V. Vukovic, J. M. Nedeljkovic (2009) “Synthesis and characterization of silver—poly (methylmethacrylate) nanocomposites” *Colloid and Polymer Science*, 287, 847-851.
- [43] M. O. Ansari, M. M. Khan, S. A. Ansari, K. Raju, J. Lee, M. H. Cho (2014) “Enhanced thermal stability under DC electrical conductivity retention and visible light activity of $Ag/TiO_2@$ Polyaniline nanocomposite film” *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 8124-8133.
- [44] C. Chen, J. Liu, P. Liu, B. Yu (2011) “Investigation of photocatalytic degradation of methyl orange by using nano-sized ZnO catalysts” *Advances in Chemical Engineering and Science*, 1, 9-14.
- [45] S. Phoka, P. Laokul, E. Swatsitang, V. Promarak, S. Seraphin, S. Maensiri (2009) “Synthesis, structural and optical properties of CeO_2 nanoparticles synthesized by a simple polyvinyl pyrrolidone (PVP) solution route” *Materials Chemistry and Physics*, 115, 423-428.

- [46] D. Wang, J. Zhu, Q. Yao, C. A. Willkie (2002) "A comparison of various methods for the preparation of polystyrene and poly (methyl methacrylate) clay nanocomposites" *Chemistry of Materials*, 14, 3837-3843.
- [47] N. Zgheib, J. L. Putaux, A. Thill, F. D'Agosto, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami (2012) "Stabilization of miniemulsion droplets by cerium oxide nanoparticles: a step toward the elaboration of armored composite latexes" *Langmuir*, 28, 6163-6174.
- [48] P. Liu, Z. Su (2006) "Preparation and characterization of PMMA/ZnO nanocomposites via in-situ polymerization method" *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 1, 131-138.
- [49] D. Japic, I. Djerdj, M. Marinsek, Z. C. Orel (2014) "In situ and ex situ TEOS coating of ZnO nanoparticles and the preparation of composite ZnO/PMMA for UV-Vis absorbers" *Acta Chimica Slovenica*, 60, 797-808.
- [50] M. M. Demir, M. Memesa, P. Castignolles, G. Wegner (2006) "PMMA/Zinc Oxide nanocomposites prepared by in-situ bulk polymerization". *Macromolecular Rapid Communications*, 27, 763-770.
- [51] O., Tunusoğlu, M. M., Demir (2013) "Tailored CeO₂ Nanoparticles Surface in Free Radical Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 13401-13410.
- [52] K. Saravanakumar, M. M. Ramjan, P. Suresh, V. Muthuraj (2016) "Fabrication of highly efficient visible light driven Ag/CeO₂ photocatalyst for degradation of organic pollutants" *Journal of Alloys and Compounds*, 664, 149-160.
- [53] S. Shankar, R. G. S. V. Prasad, P. R. Selvakannan, L. Jaiswal, R. S. Laxman (2015) "Green synthesis of silver nanoribbons from waste X-ray films using alkaline protease" *Materials Express*, 5, 165-170.
- [54] O. Tunusoğlu, R. Munoz-Espi, U. Akbey, M. M. Demir (2012) "Surfactant-assisted formation of organophilic CeO₂ nanoparticles" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 395, 10-17.
- [55] E. Ghorbel, I. Hadriche, G. Casalino, N. Masmoudi (2014) "Characterization of thermomechanical and fracture behaviors of thermoplastic polymers". *Materials*, 7, 375-398.
- [56] S. Ahmad, S. Ahmad, S. Agnihotry (2007) "Synthesis and characterization of in situ prepared poly (methyl methacrylate) nanocomposites" *Bulletin of Materials Science*, 30, 31-35.
- [57] P. Dallas, V. Georgakilas (2006) "Synthesis, characterization and thermal properties of polymer/magnetite nanocomposites" *Nanotechnology*, 17, 2046-53.
- [58] P. S. Naira, T. Radhakrishnana, (2004) "Characterization of polystyrene filled with HgS nanoparticles" *Mater. Lett.*, 58, 361-4.
- [59] R. Nainani, P. Thakur, M. Chaskar (2012) "Synthesis of silver doped TiO₂ nanoparticles for the improved photocatalytic degradation of methyl orange" *Journal of Materials Science and Engineering*, 2, 52-58.

- [۶۰] محمدی م، پایان نامه ارشد (۱۳۹۴) "تهیه، شناسایی و بررسی خواص نانوکامپوزیت پلی‌استایرن/
NiO" دانشکده شیمی، دانشگاه شاهرود. ۸۹ص.
- [۶۱] مقدمی ر، پایان نامه ارشد (۱۳۹۳) "تهیه، شناسایی و بررسی خواص کامپوزیت پلیمری ناشی از الحاق
نانوذرات مس(II) اکسید" دانشکده شیمی، دانشگاه شاهرود.

Abstract

In this research Polymethyl methacrylate/Ag-CeO₂ Nanocomposite was prepared in three stages. First, nano cerium oxide was obtained from reaction of Ce(OAC)₃ · XH₂O in the presence of surfactant Cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB), in the alkaline environment. Then Ag-CeO₂ nano-composite was obtained by reduction of AgNO₃ by glucose in the presence of cerium oxide. In the third phase of spread Ag-CeO₂ in methyl methacrylate and to assist the initiator benzoyl peroxide, polymer nanocomposite Ag-CeO₂ / poly (methyl methacrylate) was prepared. Cerium oxide nanoparticles, nano composites Ag-CeO₂ and polymer nanocomposite Ag-CeO₂ / poly (methyl methacrylate) were identified and confirmed by the techniques of Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), X-ray powder diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and Energy-dispersive X-ray (EDS). Thermal stability of the nanocomposite was assessed by the techniques of simultaneous thermal analysis (TG/DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). Photocatalytic activity was investigated of nanoparticles and polymer nanocomposite organic dye Methyl Orange degradation. The results of thermal analysis showed an improvement in nanocomposite thermal property and glass transition temperature, compared with Polymethyl methacrylate. Cerium oxide nanoparticles and nanocomposite Ag-CeO₂ were showed good photocatalytic activity in the degradation of methyl orange.

Keywords: Ag-CeO₂ nanocomposite ; polymer nanocomposite Ag-CeO₂ / poly (methyl methacrylate) ; free radical polymerization ; Poly(methyl methacrylate) ; Photocatalysis.



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

M. Sc. Thesis in Inorganic Chemistry

**Synthesis and characterization of Ag-CeO₂/Poly(methylmetacrylate)
nanocomposite**

Noura Bagherpour

**Supervisor:
Dr. Esmail Soleimani**

February 2016