جلد ۲ شماره‌ی ۳ پاییز ۱۳۹۲

علم و مهندسی سرامیک

تعیین شرایط بهینه‌ی سنتز نانوذرات منیزیا– سریا به روش هم رسوبی با استفاده از طراحی تاگوچی

فاطمه غفوری نجف آبادی[۱]، رسول صراف ماموری[۱]، نسترن ریاحی نوری[۲]

[۱] گروه مهندسی مواد– سرامیک، دانشگاه تربیت مدرس، [۲] گروه پژوهشی مواد غیرفلزی، پژوهشگاه نیرو

rsarrafm@modares.ac.ir

چکیده: *در این پژوهش، نانو ذرات منیزیا– سریا به روش هم‌رسوبی و با استفاده از مواد اولیه نیترات منیزیم و نیترات سریم به عنوان منابع تامین منیزیم و سریم و هیدروکسید آمونیوم به عنوان عامل رسوب دهنده سنتز شدند. هدف از این پژوهش، بهینه‌سازی شرایط سنتز، به منظور تولید نانو ذرات با کوچکترین اندازه ذره است. برای این منظور از طراحی تاگوچی با ماتریس ترکیبی L9 و آنالیز واریانس (ANOVA) جهت تحلیل نتایج استفاده شد. دما، pH و غلظت یون‌های Mg^{2+} و Ce^{3+} به عنوان فاکتورهای موثر انتخاب شدند. آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM) به منظور تعیین فازهای تشکیل شده، مورفولوژی و اندازه ذرات انجام شد. نتایج پراش اشعه‌ی ایکس تشکیل منیزیا و سریا را تایید نمود. شرایط بهینه جهت سنتز نانو ذرات با کوچکترین اندازه ذره، غلظت ۰/۱ مولار، pH ۱۱ و دمای ۵ °C بدست آمد. با سنتز نانو ذرات تحت شرایط بهینه، نانو ذرات منیزیا–سریا با اندازه ی ذرات حدود ۳۰nm حاصل شد.*

کلید واژه: *نانو ذرات، هم رسوبی، منیزیا–سریا، روش طراحی تاگوچی.*

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر مواد کامپوزیتی در مقیاس نانو به شکل پودر، الیاف و پوشش، به خاطر داشتن خواص منحصربه‌فرد، کاربردهای زیادی پیدا کرده‌اند. سریا به علت داشتن خواص اکسایش- کاهش Ce^{3+}/Ce^{4+} به عنوان یک ترکیب مناسب جهت آزاد کردن اکسیژن در واکنش‌های احتراق استفاده می‌شود [۱]. نانو ذرات سریا و منیزیا به علت دارا بودن سطح ویژه‌ی بالا کاربردهای فراوانی، در سینترینگ سرامیک‌های غیر اکسیدی و استفاده به عنوان کاتالیست دارند. ایجاد ذرات نانو سایز و توانایی احیای بالای این مواد فاکتور اصلی برای ایجاد خواص کاتالیستی است. به علاوه در مقیاس نانو اندازه‌ی ذرات کاهش یافته و عیوب شبکه از جمله جاهای خالی اکسیژن و مرز دانه‌ها افزایش می‌یابد. به علاوه افزایش سطح ویژه باعث افزایش بازده کاتالیستی این مواد می‌شود [۲]. با سنتز هم زمان نانو ذرات 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. بنابراین نانو ذرات منیزیا–سریا به عنوان کاتالیست اکسیدی برای سنتز دی متیل کربنات [۳–۵]، کاتالیست برای متیلاسیون انتخابی فنول [۶]، به عنوان کمک کاتالیست در کاتالیست‌های پایه ی روتنیوم در سنتز آمونیا [۷]، کاتالیست در دهیدروژنه کردن اتیل بنزن [۸]، کاتالیست برای جذب اکسیژن از CO_2 [۹] و کاتالیست و پایه کاتالیست برای واکنش احتراق متان استفاده می‌شوند. به علاوه نانو ذرات منیزیا–سریا به عنوان ماده‌ی زمینه‌ی خنثی و با دمای ذوب بالا برای نگهداری زباله‌های هسته‌ای [۱۰] استفاده می‌شوند.

نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که روش سنتز تاثیر مهمی بر روی خواص نانو ذرات از جمله مورفولوژی، اندازه‌ی ذرات و سطح ویژه‌ی پودر دارد. نانو ذرات به روش‌های مختلفی مثل رسوب هم‌زمان [۳]، سل- ژل [۱۱]، احتراق محلول [۱۲]، هیدروترمال [۱۳]، میکرو امولسیونی [۱۴]، مکانوشیمیایی [۱۵] و غیره سنتز می‌شوند. Abimanyu و همکاران [۳]، کاتالیست منیزیا-سریا را برای سنتز دی متیل کربنات به روش هم رسوبی مستقیم سنتز کردند. این محققان از کلرید منیزیم آبدار، نیترات سریم آبدار به عنوان مواد اصلی و آمونیاک به عنوان عامل رسوب دهنده استفاده کردند. Sang و همکاران [۵] نانو ذرات منیزیا-سریا را به روش هم‌رسوبی مستقیم و با استفاده از مایع‌های یونی سنتز کردند. Satoshi و همکاران [۶]، نیز از روش سیترات برای سنتز کاتالیست منیزیا-سریا برای متیلاسیون فنول استفاده کردند. در این روش از نمک‌های نیتراتی سریم و منیزیم و سیتریک اسید به عنوان مواد اولیه استفاده شد. در این روش کاتالیست مناسب با عملکرد بالا و بدون کم شدن اکتیویته، سنتز شد. روش رسوب شیمیایی، مزایای فراوانی مانند قابلیت انتخاب محدوده وسیع مواد اولیه مورد استفاده، تکنیک ساده وارزان قیمت را دارد که امکان تولید ذرات با اندازه و مورفولوژی کنترل شده را فراهم می‌کند [۴،۶،۱۶]. روش رسوب شیمیایی به دو صورت، روش رسوب دهی مستقیم[1] (توسط افزودن محلول رسوب دهنده به محلول نمکی) و روش رسوب‌دهی معکوس[2] (با افزودن محلول نمکی به محلول رسوب دهنده) انجام می‌شود. تفاوت اصلی بین این دو روش سرعت تغییر pH محلول نمکی نسبت به زمان است. روش رسوب‌دهی معکوس، به علت ایجاد همگنی بالاتر برای سنتز مواد چند کاتیونی مناسب‌تر است [۲]. بنابراین در این تحقیق نانو پودر منیزیا-سریا به روش هم رسوبی معکوس، با استفاده از نمک‌های نیتراتی و آمونیاک به عنوان عامل رسوب دهنده سنتز شد. در روش هم‌رسوبی، فاکتورهای متفاوتی بر روی خواص نهایی پودر سنتز شده تاثیر گذار است که بررسی تمامی این فاکتورها و تاثیر متقابل آن‌ها به منظور بهینه کردن شرایط سنتز، امری وقت‌گیر، پرهزینه و دشوار به نظر می‌رسد. بنابراین روش‌های متداول تجربی جهت طراحی آزمایش‌ها و تحلیل نتایج نامناسب خواهد بود. اما روش تاگوچی که ترکیبی از شیوه‌های ریاضی و آماری برای طراحی آزمایش‌ها است، با کاهش تعداد آزمایش‌ها باعث صرفه جویی قابل ملاحظه در وقت و هزینه می‌گردد. هم‌چنین با استفاده از این روش می‌توان شرایطی که کمترین واریانس را داراست به عنوان شرایط بهینه معرفی کرد [۱۷]. از این رو، در این پژوهش از روش تاگوچی برای بهینه‌سازی شرایط سنتز از جمله دما، pH و غلظت محلول کاتیونی جهت کاهش اندازه ذرات منیزیا-سریا سنتز شده به روش هم رسوبی معکوس استفاده شد. به علاوه با استفاده از تحلیل واریانس (ANOVA)، درصد مشارکت هر یک از پارامترها و اندازه ذرات تحت شرایط بهینه بررسی شد.

۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق، نیترات سریم آبدار ($Ce(NO_3)_3.6H_2O$) با خلوص ۹۸/۵٪ ساخت شرکت مرک (Merck)، نیترات منیزیم آبدار ($Mg(NO_3)_2.6H_2O$) با خلوص ۹۹٪ (Merck) به عنوان منابع تامین سریم و منیزیم و هیدروکسید آمونیاک (NH_4OH) (Merck) به عنوان عامل رسوب دهنده استفاده شدند. هم‌چنین روش رسوب دهی معکوس، برای سنتز نانو ذرات MgO-

[1] Normal- strike method
[2] Reverse- strike method

CeO_2 به کار برده شد. این روش باعث هموژنیته‌ی بهتر پودر حاصل در مواد چند کاتیونی می‌شود. ابتدا $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ و $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ درون آب دی یونیزه حل شدند. سپس محلول کاتیون‌ها به صورت قطره قطره به محلول آمونیا که به آرامی با هم زن مغناطیسی هم زده می‌شد، اضافه شد. در حین آزمایش با افزودن محلول آمونیای اضافی، pH در مقدار مورد نظر کنترل شد. شرایط واکنش برای نمونه‌ها، شامل غلظت محلول کاتیونی، pH محلول آمونیاک و دمای واکنش براساس طراحی تاگوچی در نظر گرفته شد. پس از اتمام واکنش، پیر سازی به مدت ۱۵ ساعت در دمای اتاق انجام شد. رسوب حاصل فیلتر و جهت خروج ناخالصی‌ها سه بار با آب دی یونیزه شسته و در دمای ۱۰۰°C به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک شد. سپس پودر نهایی که زرد رنگ بود در دمای ۷۰۰°C کلسینه شد.

جدول ۱- فاکتورها و سطوح مورد بررسی در این پژوهش

پارامترها	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
A: غلظت	۰/۳	۰/۲	۰/۱
B: pH	۱۱	۱۰	۹
C: دما	۵	۲۵	۵۰

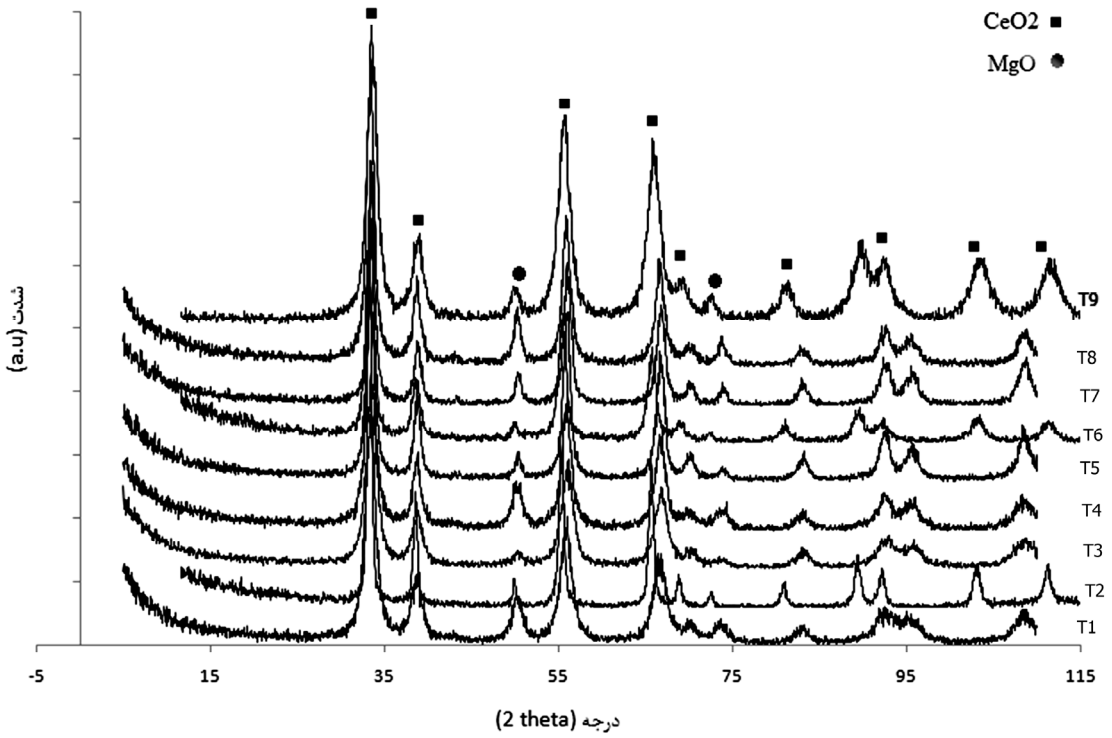
جدول ۲- شرایط سنتز نمونه‌های $MgO-CeO_2$ مطابق طراحی تاگوچی

نام نمونه / پارامتر	غلظت Ce^{3+} و Mg^{2+} (mol/lit)	pH	دما (°C)
T1	۰/۳	۱۱	۵
T2	۰/۳	۱۰	۲۵
T3	۰/۳	۹	۵۰
T4	۰/۲	۱۱	۲۵
T5	۰/۲	۱۰	۵۰
T6	۰/۲	۹	۵
T7	۰/۱	۱۱	۵۰
T8	۰/۱	۱۰	۵
T9	۰/۱	۹	۲۵

همانطور که از جدول ۱ مشخص است، در این پژوهش سه فاکتور دما، pH و غلظت محلول کاتیونی در سه سطح بررسی شدند. بنابراین برای طراحی آزمایش‌ها به روش تاگوچی، از ماتریس متعامد L_9 استفاده شد که در جدول ۲ نشان داده شده است. به علاوه اندازه نهایی ذرات پودر به عنوان پاسخ در آزمایش‌ها بررسی شد. آنالیز فازی، به وسیله دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Philips –Xpert ($Cu_{K\alpha} = 1.54A$, $2\theta=5\text{-}90^0$) بر روی تمام نمونه‌ها انجام شد. به منظور تعیین مورفولوژی و اندازه ذرات تشکیل شده در تمام نمونه‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان FESEM استفاده و میانگین اندازه‌ی ذرات با این روش، تخمین زده شد.

۳- نتایج و بحث

به منظور بررسی فازهای تشکیل شده در نمونه‌های سنتز شده تحت شرایط تاگوچی، از آنالیز پراش اشعه ایکس استفاده شد. الگوی پراش (XRD) این نمونه‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به الگوی پراش مشخص است که در تمام نمونه‌ها اکسید سریم و منیزیم تشکیل شده‌اند و هیچ فاز ترکیبی از منیزیم و سریم مشاهده نمی‌شود که با دیاگرام فاز $MgO-CeO_2$ مطابقت دارد [۱۸]. همانطور که از الگوهای پراش مشخص است شدت پیک‌های مربوط به منیزیا در مقایسه با پیک‌های سریا بسیار ضعیف است. این امر احتمالا به این دلیل است که فاکتور پراش یون‌های Ce^{4+} در مقایسه با یون‌های Mg^{2+} بیشتر است در نتیجه شدت پیک‌های سریا بیشتر است [۱۹].



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های تاگوچی

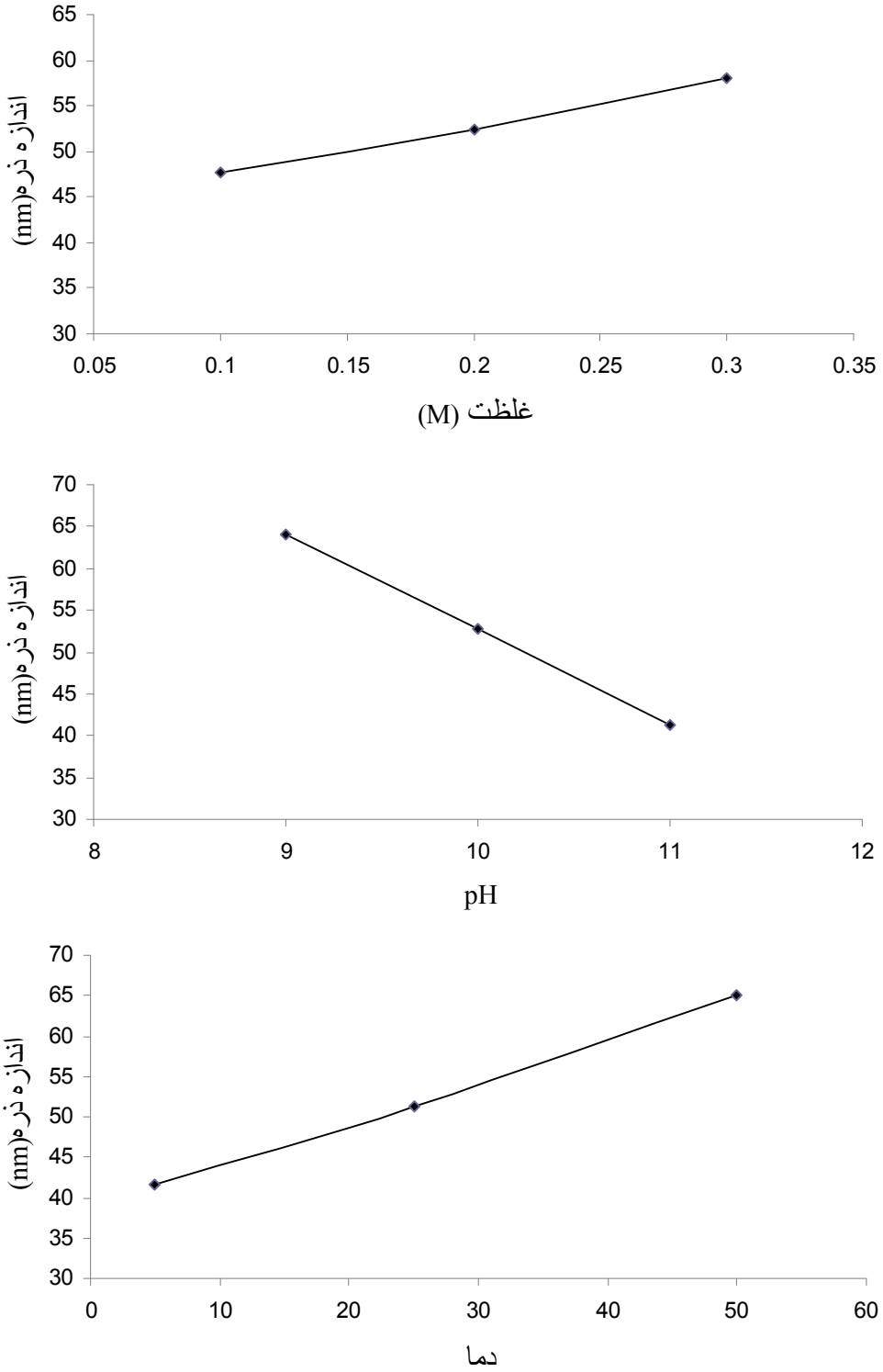
اندازه ذرات نمونه‌ها با استفاده از تصاویر FESEM تخمین زده شد که در جدول ۳ نوشته شده است. از جدول ۳ مشخص است که کوچکترین اندازه ذره مربوط به نمونه‌ی اول و بزرگترین، مربوط به نمونه‌ی سوم است.

جدول ۳- اندازه‌ی ذرات نمونه‌های سنتز شده تحت شرایط تاگوچی

شماره آزمایش	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹
متوسط اندازه ذره (nm)	۳۵	۵۰	۸۵	۴۵	۶۵	۵۰	۴۵	۴۰	۶۰

اثر اصلی تمامی پارامترها در تمامی سطوح خود محاسبه و نتایج بر روی نمودار ترسیم گردید (شکل ۲). از این نمودارها می‌توان سطوح

بهینه هر پارامتر را تشخیص داد. به علاوه با توجه به این که اندازه ذره کوچکتر مناسب‌تر است، از نمودارهای شکل ۲ می‌توان شرایط بهینه را مشخص کرد. میزان بهینه، برای غلظت یون‌های سریم و منیزیم برابر ۰/۱ مولار، برای pH ۱۱ و برای دما ۵ ^{o}C می‌باشد.



شکل ۲- نمودار اثرات اصلی برای هریک از پارامترهای واکنش رسوب هم زمان

همانطور که از نمودار شکل ۲–الف مشخص است با افزایش غلظت اندازه‌ی ذرات افزایش می‌یابد. در فوق اشباع کم، جوانه‌زنی غیرهمگن اتفاق می‌افتد در این حالت سرعت جوانه‌زنی مستقل از غلظت کاتیون‌ها است. بنابراین غلظت کاتیون‌ها فقط بر روی سرعت رشد تاثیرگذار است. در نتیجه با افزایش غلظت، سرعت رشد و بنابراین متوسط اندازه‌ی ذرات افزایش می‌یابد. مطابق با نمودار شکل ۲–ب با افزایش دما متوسط اندازه‌ی ذرات افزایش می‌یابد. این پدیده به این علت است که با افزایش دما سرعت رشد افزایش و در نتیجه میانگین اندازه ذرات افزایش می‌یابد. از نمودار شکل ۲–ج نیز مشخص است که با افزایش pH متوسط اندازه‌ی ذرات کاهش می‌یابد. با افزایش pH غلظت یون‌های OH^- در محلول افزایش می‌یابد. در نتیجه سرعت جوانه‌زنی و بنابراین میانگین اندازه‌ی ذرات افزایش می‌یابد [۲].

با استفاده از طراحی تاگوچی، شرایط بهینه و پارامترهایی که تاثیر بیشتری بر روی اندازه ذرات دارند تعیین می‌شود. پس از تعیین پاسخ (اندازه ذره) برای ۹ آزمایش تاگوچی، از آنالیز واریانس (ANOVA) جهت تحلیل نتایج و تعیین درصد تاثیر هر پارامتر استفاده شد. با استفاده از آنالیز واریانس، مجموع نتایج، ضریب تصحیح، مجموع مربعات کل، مجموع مربعات هر پارامتر، درجه‌ی آزادی، واریانس، نسبت واریانس و درصد مشارکت هر پارامتر محاسبه شد که در جدول ۴ نشان داده شده است. با استفاده از این محاسبات مجموع نتایج (T) برابر با ۴۷۴، ضریب تصحیح (C.F) ۲۴۹۶۴ و مجموع مربعات کل (S_T) ۱۸۶۰ محاسبه شدند. به علاوه مقدار مجموع مربعات خطا (S_e) ۲۷۸/۳ و واریانس خطا (V_e) ۱۳۹/۱۵ محاسبه شد. از اطلاعات جدول ۴ مشخص است که موثرترین عامل بر روی سنتز ذرات منیزیا–سریا، pH می‌باشد و دو عامل دما و غلظت محلول کاتیونی تاثیر کمتری بر روی اندازه نهایی ذرات منیزیا– سریا سنتز شده دارند.

جدول ۴- نتایج کلی تحلیل واریانس ANOVA

ستون	پارامترها	درجه آزادی	مجموع مربعات	واریانس	نسبت واریانس	درصد مشارکت
۱	A: غلظت محلول کاتیونی	۲	۱۵۹/۷	۷۹/۸۵	۰/۵۷	۱۰/۲۹
۲	B: pH محلول	۲	۷۷۲/۹	۳۸۶/۴۵	۲/۷۸	۴۷/۵۵
۳	C: دما واکنش	۲	۶۴۹/۱	۳۲۴/۵۵	۲/۳۳	۴۰/۹

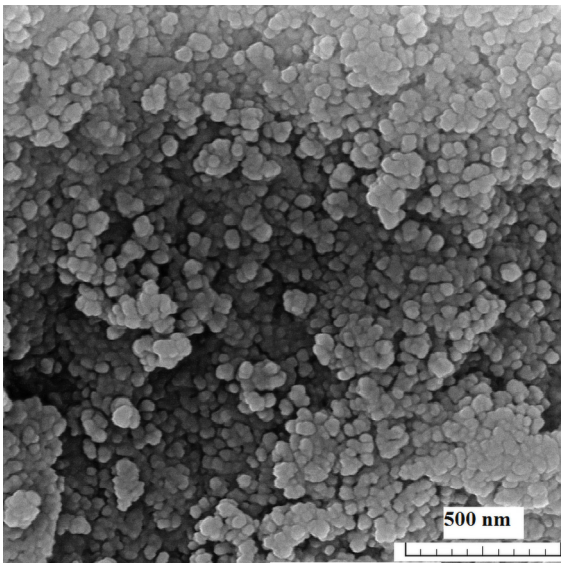
مرحله‌ی نهایی و با اهمیت طراحی تاگوچی پیش بینی پاسخ، در شرایط بهینه و انجام آزمایش تایید کننده برای بررسی برآورد انجام شده است. اگر A_i، B_j، C_k و D_f مقادیر متوسط پاسخ در شرایط بهینه باشند، مقدار پاسخ در شرایط بهینه از رابطه (۱) محاسبه می‌گردد:

$$Y_{opt} = \frac{T}{n} + (A_i - \frac{T}{n}) + (B_j - \frac{T}{n}) + (C_k - \frac{T}{n}) \qquad (۱$$

که در آن n تعداد کل آزمایشات و T مجموع کل نتایج است [۲۰]. بر اساس رابطه (۱) پیش‌بینی می‌شود که در حالت بهینه پودر، با اندازه ذرات ۲۵/۴ nm حاصل شود.

جهت بررسی تطابق نتایج پیش‌بینی شده، آزمایش تاییدکننده تحت شرایط بهینه شده انجام شد. شکل ۳ تصویر FESEM نانو پودر منیزیا–سریا سنتز شده به روش هم‌رسوبی معکوس و تحت شرایط بهینه را نشان می‌دهد. مشخص است که اندازه ذرات

پودر حدود ۳۰ nm است که با نتایج حاصل از پیش‌بینی آنالیز واریانس تاگوچی تطابق خوبی دارد. به دلیل این که اندازه ذرات کوچک است و سطح ویژه پودر بالاست، در نتیجه ذرات تمایل به تجمع و آگلومره شدن دارند و هم‌چنین مشخص است که مورفولوژی ذرات سنتز شده، کروی است.



شکل ۳- تصویر FESEM نمونه منیزیا-سریا سنتز شده تحت شرایط بهینه تاگوچی

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانو ذرات منیزیا-سریا برای اولین بار به روش هم رسوبی معکوس، سنتز شده و هم‌چنین با استفاده از طراحی تاگوچی، شرایط بهینه جهت ایجاد کوچکترین اندازه ذره تعیین شد. با توجه به نتایج XRD مشخص شد که با استفاده از روش هم‌رسوبی معکوس و پس از کلسیناسیون در دمای ۷۰۰ ^{o}C، دو فاز اکسید سریم و اکسید منیزیم تشکیل شده است. با استفاده از طراحی تاگوچی شرایط بهینه جهت ایجاد کوچکترین اندازه ذره، دمای ۵ ^{o}C، pH ۱۱ و غلظت ۰/۱ M تعیین شد. هم‌چنین مشخص شد که با افزایش pH، کاهش دما و کاهش غلظت محلول کاتیونی اندازه ذرات منیزیا-سریا سنتز شده به این روش کاهش می‌یابد. pH محلول آمونیاک با مشارکت ۴۷/۵۵٪ به عنوان موثرترین عامل در کنترل اندازه ذرات منیزیا-سریا تعیین شد. با توجه به تصاویر FESEM نانو ذرات منیزیا-سریا سنتز شده به روش هم رسوبی معکوس، کروی و به صورت آگلومره می‌باشد. تحت شرایط بهینه، اندازه ذره توسط آنالیز واریانس ۲۵ nm پیش بینی شد و آزمون تایید کننده اندازه ذره ۳۰ nm را نشان داد که نشان دهنده کارایی پیش بینی با روش تاگوچی است.

مراجع

[1] J. Jasmine Ketzial, A. Samson Nesaraj, "Synthesis of CeO_2 nanoparticles by chemical precipitation and the effect of a surfactant on the distribution of particle sizes", Journal of Ceramic Processing Research, 12 No. 1 (2011) 74-79.

[2] S. A. Hassanzadeh Tabrizi, E. Taheri Nassaj, "Synthesis of high surface area Al_2O_3–CeO_2 composite nanopowder via inverse co-precipitation method", journal of ceramic international,

37 (2011) 1251-1257.
[3] H. Abimanyu, Ch. Soo Kim, B. Sung Ahn, and Kye Sang Yoo, "Synthesis of dimethyl carbonate by transesterification with various MgO–CeO_2 mixed oxide catalysts", Catalysis Letters, Vol. 118 (2007) 30-35.
[4] H. Abimanyu, B. Sung Ahn, Ch. Soo Kim, and K. Sang Yoo, "Preparation and Characterization of MgO-CeO_2 Mixed Oxide Catalysts by Modified Coprecipitation Using Ionic Liquids for Dimethyl Carbonate Synthesis", Ind. Eng. Chem. Res 46 (2007), 7936-7941.
[5] K. Sang Yoo, H. Abimanyu, B. Sung Ahn, H. Kim, "Effects of ionic liquid in the catalyst preparation of MgO-CeO_2 mixed oxide for dimethyl carbonate synthesis via transesterification", Hydrogen Energy Research Center (2006), 256-257.
[6] S. Sato, K. Koizumi, F. Nozaki, "Ortho-selective Methylation of Phenol catalyzed by CeO_2-MgO prepared by Citrate process", Journal of catalysis, 178 (1998) 264–274.
[7] M. Saito, M. Itoh, J. Iwamoto, L. Cheng Yu , and K. Machida, "Synergistic effect of MgO and CeO_2 as a support for ruthenium catalysts in ammonia synthesis", Catalysis Letters Vol. 106 (2006) 107-108.
[8] V. Nguyen, J. Park, Ch. Shin, "Synthesis, characterization and catalytic performance of binary CeO_2–MgO oxides in the dehydrogenation of ethylbenzene", Reac Kinet Mech Cat 107 (2012) 157–165.
[9] T. Staudt, Y. Lykhach, N. Tsud, T. Skala, Kevin, C. Prince, J. Libuda, "Electronic Structure of Magnesia_Ceria Model Catalysts, CO_2 Adsorption, and CO_2 Activation: A Synchrotron Radiation Photoelectron Spectroscopy Study", journal of physical chemistry 115 (2011) 8716–8724.
[10] N. Bochvar, O. Fabrichnaya, Y. Liberov, "Ce-Mg-O (Cerium-Magnesium-Oxygen)", Non-Ferrous Metal Ternary Systems (2007) 230-231.
[11] A .Kumar, J.Kumar, "synthesis and optical absorption studies of nano size magnesium oxide powder", J. Chem. Phys, 69(2008) 2764-2772.
[12] T. Aruna, S. Mukasyan, "Combustion synthesis and nanomaterials", Current Opinion in Solid State and Materials Science, 12 (2008) 44–50.
[13] B. Djuricic, S. Pickering, "Nanostructured cerium oxide: preparation and properties of weakly agglomerated powders", J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 1925–1934.
[14] Y. Minamidate, S. Yin, T. Sato, "Synthesis of monodispersed rodlike and spherical CeO_2 particles by mild solution process", Materials Science and Engineering, 1, (2009), 1-7.
[15] J. Sung Lee, J. Lee, S. Churl Choi, "Synthesis of nano-sized ceria powders by two-emulsion method using sodium hydroxide", J. Materials Letters; 59 (2005) 395– 398.
[16] S. Xiaolan, J. Nan, L. Yukun, X. Dayu, Q. Guanzhou, "Synthesis and characterization of Y-doped mesopomus CeO_2 using a chemical precipitation method", Journal Of Rare Earths, 25, (2007), 428-433.
[17] K. Tehrani Matin, D. Bastani, H. Kazemian, "Applying the Taguchi method to develop an optimized synthesis procedure for nanocrystals of T-Type Zeolite", Chem. Eng. Technol. 2009, 32, No. 7, 1042–1048.
[18] R. S. Roth, T. Nagas and L. P. Cook, "Phase Diagrams for Ceramists", Vol. IV American Ceramics Society, 1981, Figure 5418.
[19] P. K. Subudhi, "Synthesis, characterization and catalytic applications Of CeO_2-MgO nanocomposite oxide for Knoevenagel Condensation reaction", Rourkela univecity, Ph.D thesis, (2011) 48-52.
[20] P. J. Ross, "Taguchi Techniques for Quality Engineering", McGraw-Hill, New York, 20-40, (1998).