

نانوذرات مغناطیسی $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$: سنتز، تعیین مشخصه و بررسی عملکرد الکتروشیمیایی

مجید قهرمان افشار^۱، محسن اسماعیل پور^۱، زینب نوروزی تیسه^{۱*}، حسین قاسمی نژاد^۱، رامین قهرمانزاده^۲

^۱ استادیار، گروه پژوهشی شیمی و فرایند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

^۲ استادیار، مرکز تحقیقاتی نانوبیوتکنولوژی، پژوهشگاه ابن سینا، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: znoroozi@nri.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۲/۰۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۸/۲۰

چکیده

در این پژوهش، نانوذرات مغناطیسی $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ عامل دار شده با N - فسفونو متیل آمینو دی استیک اسید با ساختار هسته - پوسته سنتز شدند. سپس خصوصیات گروه‌های عاملی سطحی، ساختار کریستالی، خواص مغناطیسی، اندازه و مورفولوژی سطحی این نانوذرات با به کارگیری آنالیزهای طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)، آنالیز توزین حرارتی (TGA) و مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM) مورد بررسی و شناسایی قرار گرفتند. در این تحقیق، اثر بازدارنده تشکیل رسوب شامل نانوذرات مغناطیسی $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ بر فرآیند رسوب گذاری مطابق آزمون مرجع (NACE TM0374) با افزودن ۵ ppm از ترکیب بازدارنده رسوب مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمون رسوب گذاری سولفات کلسیم و کربنات کلسیم بر روی سطح فولاد کربن بررسی گردید. بدین منظور، قطعه فولاد کربنی که در مجاورت ترکیب رسوب گذار و عدم حضور ترکیب بازدارنده رسوب (آزمون کنترل) و ترکیب رسوب گذار به همراه بازدارنده رسوب (آزمون اصلی) در مدت زمان معین (۶۰ دقیقه) قرار می گیرد. سپس میزان رسوبات نمونه فولاد کربن شاهد و اصلی در محیط مشابه برج خنک کن نیروگاه‌های حرارتی شامل ۱۰۰۰ ppm کلرید و ۵۰۰ ppm سولفات بررسی شده است. به منظور سنجش میزان رسوب گذاری بر روی سطح نمونه فولاد کربنی شاهد و اصلی، آزمون پلاریزاسیون تافل و امپدانس الکتریکی استفاده شده است. نتایج حاکی از آن است که میزان تشکیل رسوب در حضور عوامل بازدارنده رسوب گذاری به شدت کاهش می یابد.

کلیدواژه: نانوذرات $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ؛ بازدارنده رسوب گذاری؛ نیروگاه حرارتی؛ آزمون تافل؛ آزمون امپدانس.

Nanoparticles of $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$: Synthesis, Characterization and Electrochemical Performance

M. Ghahraman Afshar¹, M. Esameilpour¹, Z. Noroozi^{1*}, H. Ghaseminejad¹,

¹ Assistant Professor, Chemistry and Process Research Department, Niroo Research Institute (NRI), Tehran, Iran

2. Assistant Professor, Nanobiotechnology Research Center, Ebn Sina Research Institute, ACECR, Tehran, Iran

* Corresponding Author: znoroozi@nri.ac.ir

Submission: 2022 , 04 , 24 Acceptance: 2022 , 11 , 11

Abstract

In this study, magnetic nanoparticles of $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ activated with N-phosphonomethyl amino di-acetic acid were synthesized with a core-shell structure. Moreover, the characteristics of surface functional groups, crystal structure, magnetic properties, size and surface morphology of these nanoparticles were investigated by using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), microscope Scanning electrons (FE-SEM), Thermal Weight Analysis (TGA) and vibrating sample magnetometer (VSM). In this study, the antiscalant effect of precipitation for magnetic nanoparticles $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ were examined according to the reference test (NACE TM0374) by using 5 ppm $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$. In this experiment, the precipitation effect of calcium sulfate and calcium carbonate on the surface of carbon steel was investigated. For this purpose, in one test a piece of carbon steel is placed in the presence of the precipitative compound and absence of antiscalant (control test) and in the other test of carbon steel is placed in precipitative compound with the antiscalant (main test) for a certain period of time. Afterwards, the amount of precipitation of the control and main experiment for carbon steel in the similar environment of the cooling tower of thermal power plants containing 1000 ppm sulfate and 500 ppm chloride were investigated. The tafel polarization test and impedance spectroscopy were used to measure the amount of fouling on the surface of the control and main carbon steel samples. The results indicate that the rate of precipitation formation is greatly reduced in the presence of antiscalant.

Keywords: Nanoparticles, $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$, Antiscalant, Thermal Powerplant, Tafel Polarization, Impedance spectroscopy,

۱- مقدمه

در نیروگاه‌های حرارتی از آب به عنوان یک سیال حرارتی استفاده می‌شود. در چنین شرایطی، املاح و سختی موجود در آب بر اثر شوک دما جدا شده و به صورت رسوب بر روی سطوح به ویژه سطوح فلزی رسوب می‌کنند. این رسوبات از مهمترین عوامل فرسایش و پلاریزاسیون در تاسیسات حرارتی و برودتی هستند [۱]. علاوه بر فرسایش و پلاریزاسیون تجهیزات، وجود رسوبات مقدار قابل توجهی از انرژی را نیز به دلیل عدم تبادل حرارت هدر داده و راندمان تاسیسات را می‌کاهد. اثر رسوب بر اتلاف انرژی و از بین رفتن خواص مواد از موارد بسیار مهم صنعت نیروگاهی محسوب می‌گردد به طوری که طراحی و سنتز مواد ضد رسوب از الویت‌های اصلی صنعت برق به شمار می‌رود [۲].

روش‌های کنترل رسوب و جلوگیری از رسوب گذاری در برج خنک کننده عبارتند از: (۱) از بین بردن سختی آب جبرانی با استفاده از یک سیستم نرم کننده آب (سختی گیر یا آب شیرین کن)، (۲) اضافه کردن یک ماده شیمیایی بازدارنده رسوب که حلالیت نمک‌های سخت و در نتیجه تشکیل رسوب را کاهش می‌دهد، (۳) کنترل دوز اسید سولفوریک برای کاهش pH و (۴) کاهش پتانسیل تشکیل رسوب می‌باشد.

از گذشته تا کنون در سطح ملی و بین المللی از دسته ترکیبات گسترده‌ای به منظور بازدارندگی تشکیل رسوب و همچنین بازدارندگی خوردگی استفاده گردیده است. ترکیبات بازدارنده خوردگی و ضد رسوب‌ها به صورت عمده در چرخه خنک کن نیروگاه‌های حرارتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. ترکیبات بازدارنده خوردگی و ضد رسوب در سطح داخلی لوله‌ها و تجهیزات آزمایشگاهی فیلم‌هایی را تشکیل می‌دهند که این فیلم‌ها مانع تشکیل رسوب و پیشرفت روند خوردگی می‌گردند. از جمله این ترکیب‌ها می‌توان آمین‌های پوششی نوع اول را نام برد که بسیار در صنعت نیروگاهی کاربرد دارند [۳ و ۴]. در کنار ترکیبات آمینی دسته‌ای بزرگی از پوشش‌ها در صنایع

نیروگاهی به طور گسترده برای پوشش دایمی سطح تجهیزات و مسیرهای انتقال نیروگاه‌های حرارتی کاربرد دارند. این دسته پوشش‌ها از روش‌های پوشیدن پوشش به طور سطحی گرفته و تا روش‌های پیچیده پوشش دادن الکتروشیمیایی در سطح صنایع نیروگاهی و سایر صنایع که با تجهیزات آب خنک کن سرو کار دارند مورد استفاده قرار می‌گیرد. از جمله این مواد پوشش‌های روی، رنگ، مواد مغناطیسی، ترکیبات نانو، ترکیبات آلی، زیست لایه‌ها^۱ را می‌توان نام برد [۵-۸].

در این تحقیق، یکی از پر کاربردترین روش‌ها برای کنترل تشکیل رسوب براساس افزودن مواد شیمیایی به محیط آبی مورد مطالعه قرار گرفته است. چنین ترکیباتی علاوه بر جلوگیری از تشکیل رسوب توانایی شستشوی رسوبات قبلی را نیز دارند. نانوذرات مغناطیسی با نسبت سطح به حجم بالا خواص شیمیایی و فیزیکی افزایش یافته‌ای را از خود نشان می‌دهند و خصوصیات مغناطیسی ویژه آنها اجازه جداسازی سریع از محلول آبی با بکارگیری یک میدان مغناطیسی خارجی را امکان‌پذیر می‌سازد [۹]. در واقع نانوذرات مغناطیسی عامل دار شده به عنوان یک طبقه جذاب یک پنجره جدید در راستای کاربردهای تئوری و کاربردی همچون تصویربرداری رزونانس مغناطیسی، سنسورهای گازی، جاذب‌های زیست سازگار، ترکیبات کاتالستی، تبادل گرهای یونی و بازدارنده‌های خوردگی گشوده‌اند [۱۰-۱۳].

از میان نانوذرات مغناطیسی، نانوذرات منگنز فریت (MnFe_2O_4) به دلیل خصوصیات فیزیکی بی‌نظیرشان همچون سمیت پایین، کوچکی ذرات، خصلت مغناطیسی بالا، نسبت سطح به حجم بالا و فرآیندهای جداسازی آسان با بکارگیری یک میدان مغناطیسی در میان محققان مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۴ و ۱۵].

با این وجود فعالیت سطحی این نانوذرات اکسیدی منجر به تمایل آنها به کلوخه شدن و کاهش کاربردهای آنها می‌شود. علاوه بر این، وقتی نانوذرات MnFe_2O_4 در معرض اتمسفر قرار می‌گیرند به خاطر گروه‌های فعال کننده سطحی اکسید می‌شوند. شرایط اسیدی نیز یک محیط نامناسب برای این نانوذرات

محسوب می‌شود به دلیل اینکه این ذرات مستعد حل شدن تحت چنین شرایطی می‌باشند [۱۶ و ۱۷].

از این رو بکارگیری پایدارکننده‌ها به عنوان یک لایه و پوشش به منظور کنترل اندازه و جلوگیری از رشد ذرات بسیار لازم و ضروری می‌باشد. در میان پایدارکننده‌ها، پوشش با لایه سیلیکا به عنوان پایدارکننده که از تماس بین نانوذرات جلوگیری می‌کند در سالیان اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۸]. علاوه بر این گروه‌های هیدروکسیل آزاد روی سطح لایه سیلیکا یک محیط مناسب به منظور اتصال مولکول‌های عاملی گوناگون برای کاربردهای ویژه متعدد می‌باشند [۱۹]. از این رو در کار حاضر نانوذرات فریت منگنز با لایه سیلیکا پوشش داده شد و سپس با N- فسفونو متیل آمینو دی استیک اسید عامل دار شد. در این تحقیق، معرف شیمیایی ضد رسوب گذاری به محیط آبی مورد مطالعه اضافه می‌شود. چنین ترکیبی علاوه بر جلوگیری از تشکیل رسوب توانایی شستشوی رسوبات قبلی را نیز دارند. بدین منظور، اثر بازدارنده تشکیل رسوب بر پایه نانو ذره مغناطیسی بر فرایند رسوب گذاری مطابق آزمون مرجع (NACE TM0374) مورد بررسی قرار گرفت [۱۸]. در این آزمون رسوب گذاری سولفات کلسیم و کربنات کلسیم بر روی سطح فولاد کربن بررسی گردید. بدین منظور، قطعه فولاد کربنی که در مجاورت ترکیب رسوبگذار (آزمون کنترل) و ترکیب رسوبگذار به همراه بازدارنده رسوب (آزمون اصلی) به منظور تشکیل رسوب قرار می‌گیرد. سپس نمونه فولاد کربنی به منظور سنجش میزان رسوبات در محیط مشابه برج خنک کن نیروگاه های حرارتی شامل ۱۰۰۰ ppm کلرید و ۵۰۰ ppm سولفات بررسی شده است.

۲- مواد و روش آزمایش

۲-۱- مواد شیمیایی

مواد شیمیایی استفاده شده از شرکت‌های مواد شیمیایی مرک و آلد ریچ خریداری شدند. همه مواد دیگر در درجه تجزیه‌ای هستند و بدون تخلیص اضافی مورد استفاده قرار گرفتند. طیف تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) از نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف سنج Perkin-Elmer 781 انجام شد و قرص‌ها از

نمونه‌های مورد آزمایش و نمک KBr ایجاد شد. طرح پراش اشعه X توسط دستگاه Holland Philips Xpert X-ray با تابش $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418$) ثبت شد. مورفولوژی ذرات سنتزی با بکارگیری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM; KYKY EM-3200) مورد بررسی قرار گرفت. ترموگرام‌های TGA در دستگاه Perkin Elmer و با استفاده از گاز حامل N_2 و سرعت تغییر دمایی $20^\circ\text{C min}^{-1}$ مورد بررسی قرار گرفتند. خواص مغناطیسی نانوذرات مغناطیسی با استفاده از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM: BHV-55) مورد ارزیابی قرار گرفت.

به منظور ایجاد محیط رسوب‌کننده از دستورالعمل آزمون NACE standard TM0374-2001, Item No 21208 استفاده شده است. جهت تهیه محیط سولفاتی ذکر شده از مواد NaCl و CaCl_2 و Na_2SO_4 خریداری شده از شرکت مرک آلمان استفاده شده است. به همین ترتیب برای تهیه محیط رسوب‌کننده کربناتی از NaCl ، MgCl_2 و NaHCO_3 خریداری شده از شرکت مرک آلمان استفاده شده است. جهت تهیه شرایط مورد نیاز برای آزمون‌های الکتروشیمیایی از ترکیب یون کلرید در حدود غلظتی ۱۰۰۰ ppm و غلظت سولفات در حدود ۵۰۰ ppm استفاده شده است که از یون‌های سولفات و کلرید به ترتیب از نمک سولفات سدیم و NaCl خریداری شده از شرکت مرک آلمان به کار رفته است. رزین ۵۰ میلی‌لیتر، کاتالیزور کبالت ۱ قطره و سخت‌کننده ۶ قطره جهت عایق کاری و مانع نمونه فلز استفاده شد. بازدارنده رسوب با نام PMIDA مورد استفاده قرار گرفته است. برای تهیه محلول ۱۰۰۰ ppm کلر و ۵۰۰ ppm سولفات مقدار ۱۰۰۰ mg نمک NaCl و ۵۰۰ mg نمک Na_2SO_4 به نمونه آب مورد سنجش افزوده به حجم ۱ Lit آب رسانده می‌گردد.

۲-۲- دستگاه و تجهیزات

جهت پایش میزان پلاریزاسیون و اثر بازدارنده‌ها در محلول خورنده از دستگاه اندازه گیری پتانسیو استات / گالوانو استات از شرکت Palmsens هلند مدل PS4 استفاده شده است. الکترودهای مورد استفاده نیز الکتروده Ag/AgCl به عنوان الکتروده مرجع (Reference) و الکتروده پلاتین به عنوان الکتروده

مدت ۲۴ ساعت در سونیکاتور در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد قرار می گیرد.

۲-۵ - روش رسوب گذاری روی سطح فولاد کربنی - آزمایش اصلی

برای انجام آزمون اصلی، تحت شرایط آزمون کنترل به محیط های رسوبی تهیه شده بر پایه سولفات و کربنات به طور مجزا معرف بازدارنده رسوب گذاری PMIDA اضافه می گردد.

۲-۶ - آزمون سنجش بازدارندگی رسوب گذاری

پس از انجام آزمون رسوب گذاری به مدت ۶۰ دقیقه، نمونه های فولاد کربن مانت شده از محلول حاوی عامل رسوب گذار و محلول حاوی عامل رسوب گذار و بازدارنده PMIDA به غلظت ۵ ppm خارج می شوند. هر نمونه (نمونه شاهد کربناتی، نمونه سولفاتی و نمونه های اصلی) در محیط خورنده (مخلوط کلر ۱۰۰۰ ppm و سولفات ۵۰۰ ppm) قرار داده و الکترودهای مرجع و الکترو شمارشگر در ظرف نمونه قرار داده می شود. دستگاه پتانسیواستات با استفاده از نرم افزار مربوط به دستگاه (PStrace 5.2) نمودارهای تست تافل و امپدانس الکتروشیمیایی آزمایش که در نرم افزار رسم می شود را به همراه اطلاعات مربوط به آزمایش از قبیل شیب آندی و شیب کاتدی، جریان پلاریزاسیون و از سایر اطلاعات مورد نیاز به منظور پایش میزان پلاریزاسیون و اثر بازدارنده ها استفاده می شود. مجموعاً ۳ آزمون انجام شده که جدول زیر بیان کننده شرایط مختلف در هر آزمایش می باشد.

- محیط رسوب کننده کربناتی بدون بازدارنده رسوب
- بازدارنده PMIDA در محیط رسوب کننده کربناتی
- محیط رسوب کننده سولفاتی بدون بازدارنده رسوب
- بازدارنده PMIDA در محیط رسوب کننده سولفاتی

۲-۷ - سنتز نانوذرات مغناطیسی MnFe_2O_4

به منظور تهیه نانوذرات مغناطیسی با هسته منگنز فریت، مقدار ۲/۳۳ گرم از آهن (III) کلرید شش آبه و ۳/۲۷ گرم از منگنز (II) کلرید چهار آبه در ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شده و قطره قطره به بالن محتوی سود اضافه گردید. مخلوط حاصل تحت گاز آرگون در دمای ۹۵°C به مدت ۲ ساعت توسط همزن مکانیکی هم زده شد. سپس مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد شد و رسوب سیاه رنگ با استفاده از یک آهنربای جداسازی و

مقابل (Counter) مورد استفاده قرار گرفته است. از دستگاه لحیم کاری و سیم مسی افشان به منظور تهیه الکترو د کار استفاده شده است. نرم افزار مورد استفاده در این کار جهت رسم نمودار نیز PSTrace 5.2 می باشد. یک سطح کوچک به اندازه ۱ سانتی متر مربع از فلز فولاد کربن مورد استفاده در سیکل خنک کن نیروگاه ها جهت نمونه فلز استفاده شده است. به جهت اختلاط و همزدن محلول های رسوبی و مورد آزمایش، دستگاه اولتراسونیک از شرکت Elmasonic مدل S30H به کار گرفته شده است.

۲-۳ - تهیه الکترو د کار

جهت پایش نمونه فلز فولاد کربنی می بایست الکترو د کار یا کوپن پلاریزاسیون تهیه شود. طرز تهیه الکترو د کار (Working) به این شکل است که یک صفحه فلز به ابعاد ۱ سانتی متر مربع و به قطر ۱ میلی متر را برش زده و توسط لحیم کاری یک سیم هادی مسی را به یک صفحه از آن اتصال داده شده است. سپس جهت عایق کاری سمت لحیم کاری شده از رزین اپوکسی سه جزئی استفاده شده که صرفاً یک سمت از فلز که صفحه ای ۱ سانتی متر مربعی را تشکیل می دهد با محیط خورنده در تماس باشد. سپس توسط ورق های سمباده با مش ۴۰۰ تا ۱۲۰۰ پولیش و صیقل داده شد. در مرحله بعد توسط استون، اتیل الکل و آب دیونیزه شستشو و چربی زدایی شده و مورد آزمایش قرار گرفته است.

۲-۴ - روش رسوب گذاری روی سطح فولاد کربنی - آزمایش شاهد

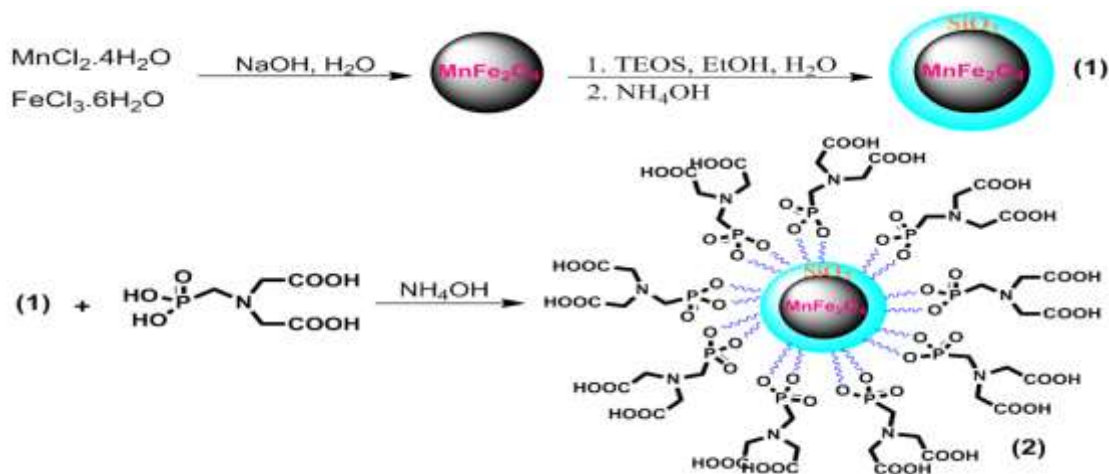
به منظور انجام آزمون کنترل در این کار، محیط های رسوب کننده را طبق آزمایش استاندارد NACE شبیه سازی شده است. در آزمون استاندارد NACE دو محیط رسوب گذار مجزا یکی بر پایه کلسیم سولفات و دیگری بر پایه کلسیم کربنات استفاده شده است. در محلول رسوب گذار بر پایه سولفات از ترکیب NaCl ، Na_2SO_4 و همچنین $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ استفاده شده است. به همین صورت برای تهیه محیط رسوب گذار بر پایه کربنات از ترکیب NaCl ، $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ و NaHNO_3 استفاده شده است. در هر محیط رسوب گذار یک قطعه فلز فولاد کربن مانت شده قرار می گیرد و این سیستم به

منگنز فریت عامل دار شده با سیلیکا با استفاده از یک آهنربا جداسازی و چندین بار با آب دیونیزه شستشو داده شدند. رسوب حاصله به مدت ۱۲ ساعت تحت دمای 60°C قرار داده شده و خشک گردید.

۲ - ۸ - سنتز نانوذرات هسته - پوسته $\text{MnFe}_2\text{O}_4@/\text{SiO}_2$
در ابتدا به منظور جلوگیری از تجمع نانوذرات و ایجاد پوششی مناسب برای افزایش سطح و جلوگیری در برابر اکسایش، سطح نانوذرات مغناطیسی منگنز فریت سنتز شده در نتیجه ی واکنش با تترا اتیل ارتوسیلیکات، مطابق روش ارائه شده در زیر محافظت شد. از طرف دیگر با توجه به اینکه وجود گروه های عاملی OH روی نانوذرات مغناطیسی در مقایسه با سیلیکا کمتر می باشد لذا با سیلیکادار کردن نانوذرات مغناطیسی تعداد این گروه های عاملی برای انجام واکنش های بعدی و در نتیجه کارایی بالای آنها بسیار مناسب می باشد. از این رو در یک بالن ته گرد مقدار ۲ گرم از نانوذرات مغناطیسی منگنز فریت در ۴۰ میلی لیتر مخلوط آب و اتانول با نسبت حجمی ۱:۴ اضافه گردید. نانوذرات به مدت ۳۰ دقیقه توسط حمام فراصوت به طور کامل پخش شدند، در ادامه بالن بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد و ۲ میلی لیتر آمونیم هیدروکسید ۲۵ درصد و ۶۰ میکرو لیتر تترا اتیل ارتوسیلیکات رقیق شده در مقداری اتانول قطره قطره به بالن اضافه گردید. مخلوط حاصل به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق توسط همزن مکانیکی به هم زده شد. نانوذرات مغناطیسی

چندین بار با آب دیونیزه شست و شو داده شد. رسوب حاصله به مدت ۱۲ ساعت تحت دمای 60°C قرار داده شد و خشک گردید.

۲ - ۹ - سنتز نانوذرات مغناطیسی هسته - پوسته
 $\text{MnFe}_2\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ عامل دار شده با N - فسفونو متیل آمینو دی استیک اسید ($\text{MnFe}_2\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{PMIDA}$)
ابتدا در یک بالن مقدار ۰/۵ گرم از نانوذرات مغناطیسی منگنز فریت سیلیکادار شده که نحوه ی تهیه ی آن در بالا آورده شده ریخته شد و به آن ۲۵ میلی لیتر آب دیونیزه اضافه گردید. مخلوط حاصل تحت تأثیر امواج فراصوت تولید شده توسط حمام التراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شد تا ذرات مغناطیسی به طور کامل پخش گردند. سپس ۱/۲۵ گرم از ترکیب N - فسفونو متیل آمینو دی استیک اسید به محتویات بالن اضافه گردید. در ادامه با افزودن NH_4OH (۲/۵ مولار) به صورت تدریجی pH محلول روی ۱۰ تنظیم گردید. مخلوط حاصل به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. در نهایت نانوذرات مغناطیسی حاصله با استفاده از یک آهنربا جداسازی و چندین بار با آب دیونیزه و اتانول شستشو داده شد. سپس رسوب حاصله به مدت ۱۲ ساعت تحت دمای 60°C قرار داده شد تا خشک گردید.



شکل ۱- سنتز نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته $\text{MnFe}_2\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ عامل دار شده با N - فسفونو متیل آمینو دی استیک اسید ($\text{MnFe}_2\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{PMIDA}$)

۳- نتایج و بحث

در شکل ۲A طیف FT-IR نانوذرات MnFe_2O_4 نشان داده شده است. پیک ظاهر شده در اعداد موجی 585cm^{-1} ارتعاش کششی Fe-O را به وضوح نشان می‌دهد. همچنین پیک‌های مشاهده شده در اعداد موجی 3394cm^{-1} و 1620cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند O-H می‌باشد [۲۰]. ارتعاش‌های کششی نامتقارن و متقارن پیوند Si-O-Si نیز به ترتیب در اعداد موجی 1047cm^{-1} و 803cm^{-1} مشاهده می‌شوند که تأییدکننده پوشش سطحی MnFe_2O_4 با سیلیکا و تشکیل ساختار هسته - پوسته $\text{MnFe}_2\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ می‌باشد (شکل ۲Ab). پس از اصلاح سطح $\text{MnFe}_2\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ با N- فسفونو متیل آمینو دی استیک اسید، پیک‌های شاخص در 1208cm^{-1} و 1156cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه‌های O-P و P=O نمایان می‌شود. همچنین فرکانس ارتعاشی مربوط به گروه‌های $-\text{COOH}$ ، CH_2 (خمشی) و C-H (ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن) نیز به ترتیب در اعداد موجی 1720 ، 1457 و $2960-2870\text{cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود (شکل ۲Ac) [۲۱].

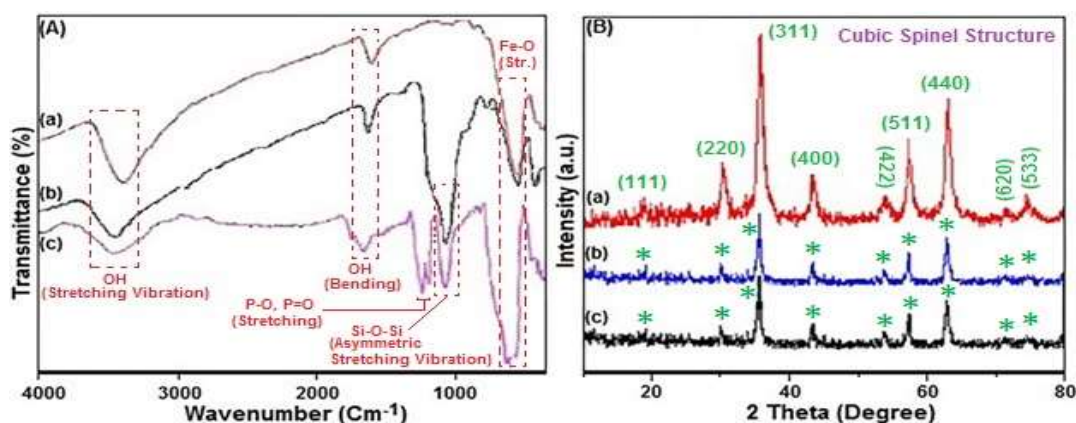
طیف پراش پرتو ایکس (a) MnFe_2O_4 ، (b) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ و (c) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{PMIDA}$ در

شکل ۲B نشان داده شده است. موقعیت و شدت نسبی تمامی پیک‌ها در شکل ۲B با طرح XRD استاندارد MnFe_2O_4 مطابقت دارد که وجود منگنز فریت با ساختار مکعبی در هر سه ترکیب را تأیید می‌کند [۲۲]. در شکل (۲ Bb,c) الگوهای پراش اشعه ایکس $\text{MnFe}_2\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ و $\text{MnFe}_2\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{PMIDA}$ چندین پیک پراش در ناحیه $100-80^\circ$ را نشان می‌دهند که کاملاً مشابه با نانوذرات MnFe_2O_4 می‌باشد. بنابراین این موضوع نشان می‌دهد که تغییرات سطحی نانوذرات MnFe_2O_4 منجر به تغییر فاز نمی‌شود و نتایج حاکی از آن است که بعد از پوشش نانوذرات MnFe_2O_4 با سیلیکا و عامل دار شدن سطحی، شدت پیک‌ها به طور واضح کاهش می‌یابد (شکل ۲Bb,c) [۲۳].

علاوه بر این، براساس معادله شرر می‌توان میانگین اندازه کریستالیت را بدست آورد که عبارتست از:

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta$$

در این معادله D اندازه ذرات کریستالی، λ طول موج پرتو تابشی، θ زاویه براگ (Bragg angel)، β پهنای پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع اوج پیک و K ثابت مشخصی است که برای پرتو در نظر گرفته می‌شود. قطر نانوذرات $\text{MnFe}_2\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{PMIDA}$ مطابق با نتایج محاسبه شده با معادله شرر حدود برابر با ۶۰ نانومتر می‌باشد.

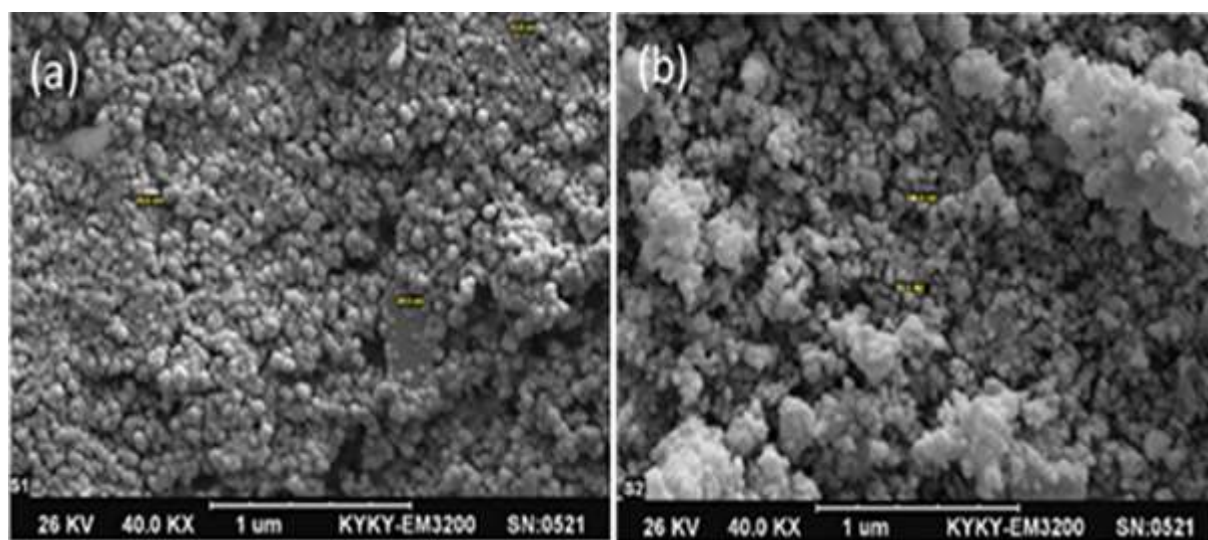


شکل ۲- (A) طیف FT-IR نانوذرات (a) MnFe_2O_4 ، (b) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ و (c) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{PMIDA}$ و (B) خصوصیات پراش اشعه ایکس برای نانوذرات (a) MnFe_2O_4 ، (b) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ و (c) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{PMIDA}$

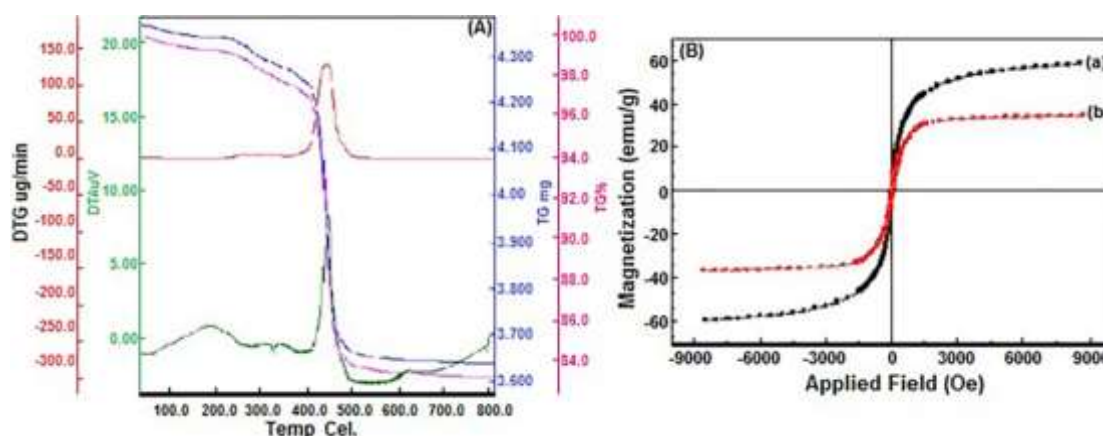
550°C - 200°C مربوط به حذف گروه آلی قرار گرفته بر روی سطح نانوذرات مغناطیسی می باشد که معادل ۱۴ درصد می باشد و نشان دهنده ی قرار گرفتن 0.65 mmol/g از ترکیب آلی قرار گرفته بر سطح نانوذرات مغناطیسی می باشد. شکل ۴B مقایسه ی حلقه های پسماند مغناطیسی (VSM) نانوذرات عامل دار شده با N - فسفونو متیل آمینو دی استیک اسید و نانوذرات مغناطیسی منگنز فریت را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود نانوذرات عامل دار شده با لیگاند N - فسفونو متیل آمینو دی استیک اسید نیز وجود ذرات کرووی شکل و یکنواخت با اندازه ذرات حدود $55-60 \text{ nm}$ نانومتر را نشان می دهد هر چند که در بعضی نقاط تا حدودی کلوخه شدن نانوذرات مشاهده می شود. نمودار آنالیز توزین حرارتی نانوذرات $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMIDA}$ در شکل ۴A نشان داده شده است. کاهش وزن جزئی تا دمای 200°C مربوط به حذف آب و حلال هایی است که در نانوذرات به دام افتاده اند که معادل ۱ درصد می باشد. همچنین کاهش وزن از دمای

شکل ۳ تصویر SEM نانوذرات مغناطیسی MnFe_2O_4 و $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMIDA}$ را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود نانوذرات منگنز فریت سنتزی تقریباً کرووی شکل و به طور کامل یکنواخت هستند و اندازه ذرات سنتزی بین $35-30 \text{ nm}$ نانومتر می باشند که با نتایج حاصل از معادله ی شرر تطابق دارد. شکل ۳B، تصویر SEM نانوذرات هسته - پوسته $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ عامل دار شده با لیگاند N - فسفونو متیل آمینو دی استیک اسید نیز وجود ذرات کرووی شکل و یکنواخت با اندازه ذرات حدود $55-60 \text{ nm}$ نانومتر را نشان می دهد هر چند که در بعضی نقاط تا حدودی کلوخه شدن نانوذرات مشاهده می شود.

نمودار آنالیز توزین حرارتی نانوذرات $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMIDA}$ در شکل ۴A نشان داده شده است. کاهش وزن جزئی تا دمای 200°C مربوط به حذف آب و حلال هایی است که در نانوذرات به دام افتاده اند که معادل ۱ درصد می باشد. همچنین کاهش وزن از دمای



شکل ۳- تصویر SEM نانوذرات (a) MnFe_2O_4 و (b) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMIDA}$.



شکل ۴- (A) الگوی آنالیز توزین حرارتی $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMIDA}$ ، (B) تصویر VSM نانوذرات (a) MnFe_2O_4 و (b) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMIDA}$

۳-۱- تعیین مشخصات عملکردی ترکیب بازدارنده رسوب

نتایج حاکی از آن است که با افزودن ترکیب بازدارنده رسوب سطح تجهیز فاقد رسوب و جریان عبوری افزایش می‌یابد. این در حالی است که پتانسیل تافل از ۰/۶۴۱- برای نمونه شاهد به ۰/۸۳۹- برای نمونه PMIDA می‌رسد که نتایج حاکی از آن است که در حضور بازدارنده تشکیل رسوب به دلیل تمیزی سطح خوردگی در پتانسیل‌های پایین‌تر و سهل‌تر اتفاق می‌افتد که تمامی این موارد خواص ضد رسوب‌گذاری ترکیب PMIDA را در محیط کربناتی تایید می‌کند.

در ادامه منحنی‌های پلاریزاسیون مربوط به آزمون‌های نمونه شاهد سولفات و نمونه بازدارنده PMIDA، جریان پلاریزاسیون به میزان قابل توجهی برای نمونه‌ها حاوی معرف ضد رسوب‌گذاری افزایش یافته است (از ۸۲/۴ میکروآمپر به ۳۱۱ میکروآمپر برای معرف PMIDA) که ایم پدیده نشان دهنده اثر ضد رسوب‌گذاری مواد ضد رسوب بر سطح فلز بوده است. بدین ترتیب افزودن ماده ضد رسوب باعث تمیز نگه داشته شدن سطح (مبادلات الکترونی موثرتر) و مانع تشکیل رسوب سطحی در فرآیند رسوب‌گذاری می‌گردد. بر خلاف انتظار، میزان پتانسیل تافل برای نمونه حاوی بازدارنده PMIDA ۰/۷۴- از میزان نمونه شاهد ۰/۹۷- بیشتر است که نتایج حاکی از آن است که بازدارنده PMIDA تاثیر منفی بر پتانسیل رسوب‌گذاری دارد ولی با تمیز نگه داشتن سطح جریان خوردگی را افزایش می‌دهد.

رسوبات تشکیل شده بر روی سطح فولاد کربن باعث ایجاد تغییراتی در جریان عبوری و میزان مقاومت سطح فلز می‌گردد. بررسی این تغییرات با آزمون‌های تافل (سنجش جریان و پتانسیل سطحی) و امپدانس الکتروشیمیایی (سنجش مقاومت سطح) انجام می‌گیرد. هرچه میزان این رسوبات روی سطح بیشتر باشد، مقاومت الکتریکی بالاتر می‌رود و جریان عبوری از سطح کاهش پیدا می‌کند. در آزمون تافل اثر تشکیل رسوبات روی سطح به صورت افزایش پتانسیل پلاریزاسیون، تغییر شیب آندی و کاتدی و کاهش جریان پلاریزاسیون قابل بررسی می‌باشد. همچنین در آزمون امپدانس، اثر تشکیل رسوب به صورت افزایش مقاومت سطح نمایان می‌گردد. تشکیل چنین رسوباتی بر روی سطح و در نتیجه ماند آب و ایجاد فرایندهای الکتروشیمیایی بین رسوبات و سطح اصلی فلز منجر به خوردگی فلز می‌شود [۲۴-۲۶].

۳-۲- آزمون پلاریزاسیون الکتروشیمیایی تافل

جدول شماره ۱ منحنی‌های پلاریزاسیون مربوط به آزمون‌های کنترل انجام شده در محلول رسوب‌گذار کربناتی و سولفاتی به همراه این آزمون‌ها در محیط نمونه PMIDA می‌باشد. کربناتی که ICORR از ۴۲/۸ میکروآمپر به ۳۱۲ میکروآمپر برای نمونه PMIDA افزایش یافته است.

جدول ۱- مقادیر ولتاژ، جریان، مقاومت پلاریزاسیون و شبیه‌ای آندی و کاتدی منحنی پلاریزاسیون برای شاهد و نمونه بازدارنده خوردگی مربوط به محیط رسوبگذار در نمونه کربناتی و سولفاتی

Media	Antiperc	Ecorr/ V	Icorr/ μA	Rp / Ω	Ba / (mV/Dec)	Bc/ (mV/Dec)
Carbonate	Blank	-0.641	42.80	15900.20	1.61	0.81
	PMIDA	-0.839	312.00	173.00	2.38	0.94
Sulfate	Blank	-0.975	82.40	15400.00	0.31	0.19
	PMIDA	-0.74	311.10	1220.00	1.43	1.39

خوردگی پایین‌تر و نشست بیشتر رسوبات بر روی سطح می‌باشد. بر اساس تئوری شرح داده شده، خواص ضد رسوب گذاری ترکیب PMIDA در محیط کربناتی نسبت به محیط سولفاتی به مراتب اثر گذارتر می‌باشد.

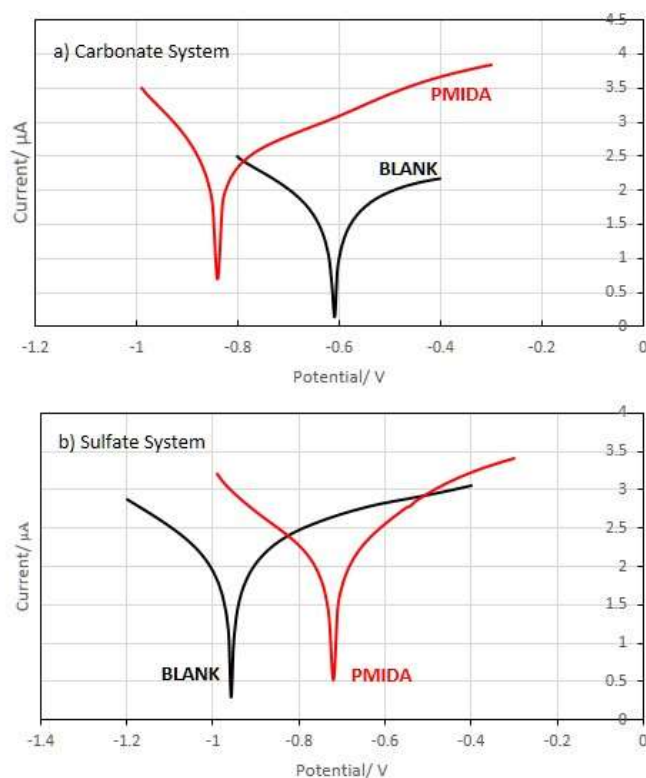
۳-۳- آزمون طیف‌سنجی امپدانس

با توجه به داده‌های **جدول ۴**، در محیط کربناتی و در حضور بازدارنده رسوب میزان مقاومت R_1 از ۱۲۴ به ۱۸/۴ کاهش یافته است و این تاثیر مثبت عامل ضد رسوب در حذف رسوبات، تمیزی سطح و در نهایت کاهش مقاومت سطح را نشان می‌دهد. همچنین در محیط سولفاتی افزودن ترکیب ضد رسوب منجر به کاهش مقاومت R_1 از ۴۸/۲۱ به ۳۶/۲ و مقاومت R_2 از ۱۴۱/۲ به ۸۸/۲ گردیده است که نشان از تمیزی سطح در حضور بازدارنده و کاهش مقاومت در محیط سولفاته را دارد. کاهش رسوبات سطحی باعث می‌شود که تبادل الکترونی بین ذرات موجود در محیط و سطح فلز بیشتر شود و همچنین انتقال الکتریسته و همچنین حرارت نیز بهتر صورت پذیرد [۲۷].

از لحاظ شکل ۷ نمودار طیف سنجی امپدانس در محلول سولفاتی (تشکیل کامل semicircle) از محلول کربناتی (شکل خطی) بسیار متفاوت می‌باشد. دلیل اصلی این تفاوت بر اساس مدار معادل آزمون طیف‌سنجی امپدانس توجیه می‌گردد. برای نمونه کربناتی R_3 دارای مقادیر ۲۴۸ و ۷۹ به ترتیب برای نمونه شاهد و PMIDA است و این در حالی است که مقدار R_3 برای نمونه‌های شاهد و PMIDA سیستم سولفاتی برابر با صفر می‌باشد [۲۸].

با توجه به شکل ۵، در نمونه شاهد مربوط به محیط کربناتی و سولفاتی جریان خوردگی از نمونه PMIDA کمتر بوده و این امر نشان دهنده رسوب گذاری بالا بر روی سطح و اثرات ویژه ضد رسوب گذاری ترکیب PMIDA در هر دو محیط کربناتی و سولفاتی می‌باشد.

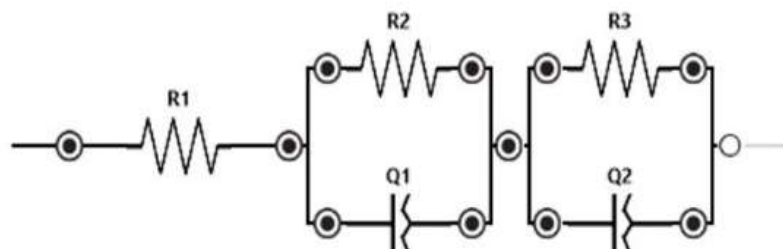
در نمونه شاهد مربوط به محیط کربناتی پتانسیل بسیار بالا بوده و این امر نشان دهنده رسوب گذاری بالا بر روی سطح و نیاز به اعمال پتانسیل بیشتر برای عبور جریان از سطح فلز می‌باشد. در این قسمت، پتانسیل نمونه‌های حاوی ضد رسوب کمتر از نمونه شاهد می‌باشد. این امر نشان دهنده این است که نیاز به اعمال پتانسیل الکتریکی کمتر جهت تبادل الکترونی بر روی سطح فلز بوده است. لذا، با توجه به کاهش پتانسیل می‌توان نتیجه گرفت که سطح فلز در نمونه مربوط به محلول حاوی بازدارنده ضد رسوب PMIDA تمیزتر بوده و میزان رسوبات تشکیل شده بر روی سطح کاهش پیدا کرده است. این در حالی است که در محیط سولفاتی با توجه به پتانسیل نمونه شاهد، نمونه حاوی PMIDA می‌توان متوجه شد که افزودن مواد ضد رسوب به محیط رسوب‌گذار سولفاتی نه تنها باعث کاهش پتانسیل نمی‌شود، بلکه افزایش پتانسیل را نیز به همراه داشته است. همانطور که در شکل ۵ منحنی پلاریزاسیون تافل مشخص است شیب آندی و کاتدی در منحنی پلاریزاسیون نمونه کربناتی از شیب آندی و کاتدی در نمونه سولفاتی بیشتر است. شیب بالاتر در نمونه کربناتی نشان دهنده سینتیک خوردگی سریع‌تر و به معنای تمیزتر بودن سطح می‌باشد. شیب پایین نمودار آندی و کاتدی در منحنی پلاریزاسیون نمونه سولفاتی نشان دهنده سینتیک



شکل ۵ - آزمون پلاریزاسیون تافل در (a) نمونه شاهد و نمونه بازدارنده PMIDA در محیط رسوبگذار کربناتی و (b) شاهد و نمونه بازدارنده PMIDA در محیط رسوبگذار در محیط رسوبگذار سولفاتی. (الکتروود Ag/AgCl به عنوان الکتروود مرجع استفاده شده است که پتانسیل آن برابر $+0.25 \text{ V}$ می باشد. همچنین مساحت سطح مقطع کوبین فولاد کربن در حدود 0.5 cm^2 می باشد).

جدول ۲ - مقادیر R و Q مربوط به آزمونهای امپدانس آزمون شاهد و نمونه های بازدارنده در محیط رسوبگذار کربناتی و سولفاتی

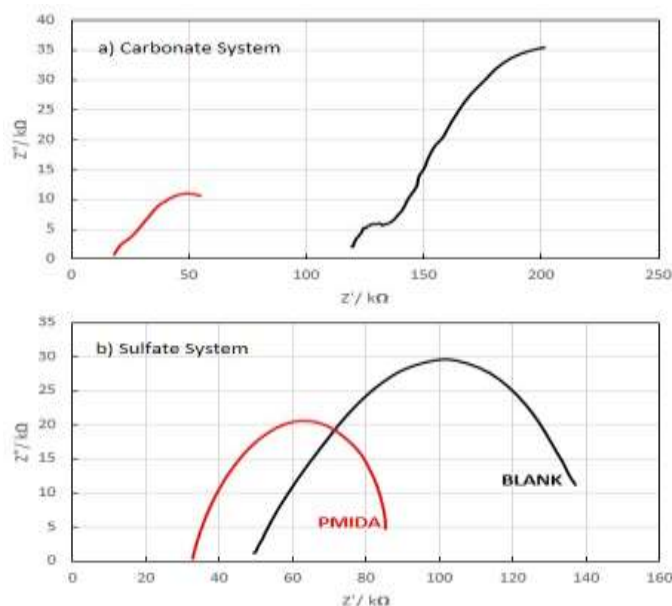
Media	Antiperc	R1/ Ω	R2/ Ω	Q1/ VAR	Q2/ VAR	R3/ Ω
Carbonate	Blank	124.00	130.00	872.10	1594.00	248.00
	PMIDA	18.40	29.30	1125.00	1494.00	79.10
Sulfate	Blank	48.21	141.20	1712.00	0.60	-
	PMIDA	36.20	88.20	1983.00	0.69	-



شکل ۶ - مدار معادل آزمونهای امپدانس در محیط رسوبگذار کربناتی و سولفاتی

نمونه فلز بوده است. کاهش مقاومت به معنای تمیزتر بودن سطح فلز و سهولت انتقال حرارت و تبادل الکترونی بر روی سطح می‌باشد. همچنین لازم به ذکر است که بازدارنده رسوب‌گذاری PMIDA کاهش مقاومت به سزایی را در محیط‌های کربناتی و سولفاتی نشان می‌دهد. همچنین زاویه فاز در نمودارهای امپدانس در بازه ۲۰-۴۰ گزارش می‌گردد. در مجموع می‌توان بیان کرد که اثر بازدارنده‌های ضد رسوب در محلول‌های رسوب‌گذار کربناتی موثرتر از سولفاتی می‌باشد [۲۹].

طیف سنجی امپدانس برای نمونه ار در محیط کرب‌لناتی با ۳ مقاومت و در محیط سولفاتی با دو مقاومت فیت شده است. با توجه به جدول ۲ که اثر بازدارنده‌ها را در محیط کربناتی و سولفاتی نشان می‌دهد. می‌توان بالا بودن مقدار R_1 و R_2 را برای نمونه شاهد در محیط کربناتی و سولفاتی به خوبی مشاهده کرد. در ادامه اثر بازدارنده‌های رسوبی در محیط رسوب‌گذار کربناتی به این گونه قابل توصیف است که با افزودن بازدارنده‌ها مقدار R_2 بسیار کاهش پیدا کرده و این کاهش مقاومت روی سطح بیانگر کاهش رسوبات بر روی



شکل ۲ - آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در (a) محیط شاهد و بازدارنده PMIDA در محیط رسوب‌گذار کربناتی و (b) محیط شاهد و بازدارنده PMIDA در محیط رسوب‌گذار سولفاتی. (الکترود Ag/AgCl به عنوان الکترود مرجع استفاده شده است که پتانسیل آن برابر $+0.25\text{ V}$ می‌باشد. همچنین مساحت سطح مقطع کوپن فولاد کربن در حدود 0.5 cm^2 می‌باشد).

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، در ابتدا نانوذرات MnFe_2O_4 با بکارگیری روش هم‌رسوبی سنتز و در حضور تترائتوکسی سیلان به عنوان منبع سیلیکا، ساختار هسته - پوسته $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ سنتز شد. سپس این نانوذرات با بکارگیری N-فسفونو متیل آمینو دی استیک اسید در حضور آمونیوم هیدروکسید و با افزایش میزان pH عامل‌دار شدند و ساختار سنتزی حاصل با بکارگیری آنالیزهای TGA، XRD، FT-IR و VSM مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. سپس اثر بازدارنده رسوب‌گذاری شامل هسته مغناطیسی سیلیکادار شده (PMIDA) بر فرآیند رسوب‌گذاری مطابق آزمون مرجع (NACE TM0374) مورد بررسی قرار گرفت. در این

آزمون رسوب گذاری سولفاتی و کربناتی بر روی سطح فولاد کربن بررسی گردید. سپس سطح نمونه فولاد کربنی در محیط مشابه برج خنک کن نیروگاه های حرارتی شامل ۱۰۰۰ ppm کلرید و ۵۰۰ ppm سولفات با آزمون پلاریزاسیون تافل و امپدانس الکتریکی بررسی شده است. نتایج حاکی از آن است که میزان تشکیل رسوب در حضور عوامل بازدارنده رسوبگذاری به شدت کاهش می یابد. همچنین اثر بازدارندگی ترکیبات ضد رسوب گذاری در محیط کربناتی موثرتر از محیط سولفاتی می باشد.

مراجع

- [1] P. Puckorius and S. Strauss, Cooling-water treatment, Power (New York), 139, 1995 ,
- [2] W. Ding, A. Bonk and T. Bauer, Corrosion behavior of metallic alloys in molten chloride salts for thermal energy storage in concentrated solar power plants: A review, Frontiers of Chemical Science and Engineering, 12, 2018, 564-576.
- [3] K. Rahmani, R. Jadidian and S. Haghtalab, Evaluation of inhibitors and biocides on the corrosion, scaling and biofouling control of carbon steel and copper-nickel alloys in a power plant cooling water system, Desalination, 393, 2016, 174-185.
- [4] F. Cuoq, J. Benguigui, C. Geijselaers and F. Lampert, Linking Thermoelectric Effect and Adsorption of Film Forming Amine as a Corrosion Inhibitor for Industrial Systems, Industrial & Engineering Chemistry Research, 59, 2020, 8492-8495.
- [5] C. Arunchandran, S. Ramya, R. George and U.K. Mudali, Self-healing corrosion resistive coatings based on inhibitor loaded TiO_2 nanocontainers, Journal of the electrochemical Society, 159, 2012, C552.
- [6] A. Kioka and M. Nakagawa, Theoretical and experimental perspectives in utilizing nanobubbles as inhibitors of corrosion and scale in geothermal power plant, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 149, 2021, 111373.
- [7] A.Y. Musa, Corrosion protection of Al alloys: Organic coatings and inhibitors, Recent Researches in Corrosion Evaluation and Protection, 2012, 51-66.
- [8] T. Yimyai, R. Thiramanas, T. Phakkeeree, S. Iamsaard and D. Crespy, Adaptive coatings with anticorrosion and antibiofouling properties ,Advanced Functional Materials, 31, 2021, 2102568.
- [9] I.D. Inaloo, S. Majnooni, H. Eslahi and M. Esmaeilpour, N-Arylation of (hetero) arylamines using aryl sulfamates and carbamates via C-O bond activation enabled by a reusable and durable nickel (0) catalyst, New Journal of Chemistry, 44, 2020, 13266-13278.
- [10] P. Hu, J.V. Morabito and C.-K. Tsung, Core-shell catalysts of metal nanoparticle core and metal-organic framework shell, Acs Catalysis, 4, 2014, 4409-4419.
- [11] A.H. Lu, E.e.L. Salabas and F. Schüth, Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application, Angewandte Chemie International Edition, 46, 2007, 1222-1244.
- [12] C.P. Park and D.P. Kim, A microchemical system with continuous recovery and recirculation of catalyst-immobilized magnetic particles, Angewandte Chemie, 122, 2010, 6977-6981.
- [13] A.R. Sardarian, H. Eslahi and M. Esmaeilpour, Copper (II) Complex Supported on $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ Coated by Polyvinyl Alcohol as Reusable Nanocatalyst in N-Arylation of Amines and N (H)-Heterocycles and Green Synthesis of 1H-Tetrazoles, ChemistrySelect, 3, 2018, 1499-1511.
- [14] O. Mounkachi, R. Lamouri, E. Salmani, M. Hamedoun, A. Benyoussef and H. Ez-Zahraouy, Origin of the magnetic properties of MnFe_2O_4 spinel ferrite: Ab initio and Monte Carlo simulation, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 533, 2021, 168016.
- [15] N. Akhlaghi and G. Najafpour-Darzi, Manganese ferrite (MnFe_2O_4) Nanoparticles: From synthesis to application-A review, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 103, 2021, 292-304.
- [16] Z. Liu, G. Chen, F. Hu and X. Li, Synthesis of mesoporous magnetic $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \text{CS-SiO}_2$ microsphere and its adsorption performance of Zn^{2+} and MB studies, Journal of Environmental Management, 263, 2020, 110377.
- [17] Z. Rashid, H. Naeimi, A.-H. Zarnani, M. Nazari, M.-R. Nejadmoghaddam and R. Ghahremanzadeh, Fast and highly efficient purification of 6× histidine-tagged recombinant proteins by Ni-decorated $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{NH}_2@ \text{2AB}$ as novel and efficient affinity adsorbent magnetic nanoparticles, RSC Advances, 6, 2016, 36840-36848.
- [18] R. Mozafari and F. Heidarizadeh, Phosphotungstic acid supported on $\text{SiO}_2@ \text{NHPhNH}_2$ functionalized nanoparticles of MnFe_2O_4 as a recyclable catalyst for the preparation of tetrahydrobenzo [b] pyran and

- indazolo [2, 1-b] phthalazine-triones, Polyhedron, 162, 2019, 263-276.
- [19] M. Esmailpour, A.R. Sardarian and H. Firouzabadi, Theophylline Supported on Modified Silica-Coated Magnetite Nanoparticles as a Novel, Efficient, Reusable Catalyst in Green One-Pot Synthesis of Spirooxindoles and Phenazines, ChemistrySelect, 3, 2018, 9236-9248.
- [20] A. Sardarian, M. Kazemnejadi and M. Esmailpour, Functionalization of superparamagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ nanoparticles with a Cu (II) binuclear Schiff base complex as an efficient and reusable nanomagnetic catalyst for N-arylation of α -amino acids and nitrogen-containing heterocycles with aryl halides, Applied Organometallic Chemistry, 35, 2021, e6051.
- [21] M. Esmailpour, J. Javidi and M. Zandi, Preparation and characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{PMA}$: AS an efficient and recyclable nanocatalyst for the synthesis of 1-amidoalkyl-2-naphthols, Materials Research Bulletin, 55, 2014, 78-87.
- [22] N. Li, F. Fu, J. Lu, Z. Ding, B. Tang and J. Pang, Facile preparation of magnetic mesoporous $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ - CTAB composites for Cr (VI) adsorption and reduction, Environmental Pollution, 220, 2017, 1376-1385.
- [23] Z. Rashid, M. Soleimani, R. Ghahremanzadeh, M. Vossoughi and E. Esmaeili, Effective surface modification of $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{PMIDA}$ magnetic nanoparticles for rapid and high-density antibody immobilization, Applied Surface Science, 426, 2017, 1023-1029.
- [24] G.A. Crespo, M.G. Afshar, N. Barrabés, M. Pawlak and E. Bakker, Characterization of salophen Co (III) acetate ionophore for nitrite recognition, Electrochimica Acta, 179, 2015, 16-23.
- [25] M. Ghahraman Afshar, G.A. Crespo and E. Bakker, Coulometric calcium pump for thin layer sample titrations, Analytical chemistry, 87, 2015, 10125-10130.
- [26] M.G. Afshar, G.A. Crespo and E. Bakker, Thin-Layer Chemical Modulations by a Combined Selective Proton Pump and pH Probe for Direct Alkalinity Detection, Angewandte Chemie, 127, 2015, 8228-8231.
- [27] S. Jeanneret, G.A. Crespo, M.G. Afshar and E. Bakker, GalvaPot, a custom-made combination galvanostat/potentiostat and high impedance potentiometer for decentralized measurements of ionophore-based electrodes, Sensors and Actuators B: Chemical, 207, 2015, 631-639.
- [28] M. Steil, F. Thevenot and M. Kleitz, Densification of yttria-stabilized zirconia: impedance spectroscopy analysis, Journal of the Electrochemical Society, 144, 1997, 390.
- [29] M.G. Afshar, G.A. Crespo and E. Bakker, Counter electrode based on an ion-exchanger Donnan exclusion membrane for bioelectroanalysis, Biosensors and Bioelectronics, 61, 2014, 64-69.