



دانشکده‌ی علوم
گروه آموزشی شیمی کاربردی

پایان نامه برای دریافت درجه‌ی کارشناسی ارشد

در رشته‌ی شیمی گرایش آلی

عنوان:

**نانوذرات مگنتیت @ زیر کونیوم اکسید با ساختار هسته- پوسته عامل دار شده با کلرو
سولفونیک اسید: نانوکاتالیست مغناطیسی قابل بازیافت برای واکنش استری شدن مونو و
دی کربوکسیلیک اسیدها**

استاد راهنما:

پرفسور یعقوب منصوری

استاد مشاور:

دکتر فاروق نصیری

پژوهشگر:

پریا طایب اسکویی

نام خانوادگی دانشجو: طایب اسکویی	نام: پریا
<p>عنوان پایان نامه: نانوذرات مگنتیت@ زیرکونیوم اکسید با ساختار هسته- پوسته عامل دار شده با کلرو سولفونیک اسید: نانوکاتالیست مغناطیسی قابل بازیافت برای واکنش استری شدن مونو و دی کربوکسیلیک اسیدها</p>	
<p>استاد راهنما: پرفسور یعقوب منصوری استاد مشاور: دکتر فاروق نصیری</p>	
<p>مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد گرایش: آلی دانشکده: علوم</p>	<p>رشته: شیمی دانشگاه: محقق اردبیلی تعداد صفحات: 96 تاریخ دفاع: 94/11/11</p>
<p>چکیده:</p> <p>کاتالیزورهای اسیدی همگن از جمله کاتالیزورهای متداول برای واکنش استریفیکاسیون می باشند. استفاده از این کاتالیزورها باعث بعضی از مشکلات مانند خوردگی، از بین رفتن کاتالیزور و مشکلات زیست محیطی می شود. در این کار، تهیه مگنتیت پوشش دار شده با زیرکونیا و عامل دار شده با سولفونیک اسید ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrO}_2\text{-SO}_3\text{H}$) گزارش شده است. خواص ساختاری و شیمیایی آن توسط روش های VSM (مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی)، XRD (اسپکتروسکوپی پراش اشعه ایکس)، SEM (رویش میکروسکوپی الکترونی)، TEM (میکروسکوپ الکترون عبوری)، EDAX (طیف سنجی تفکیک انرژی اشعه ایکس)، TGA (آنالیز گرما سنج وزنی)، تابع اسیدی هامت و طیف سنجی FT-IR مورد مطالعه قرار گرفت. میزان کارایی و بازیابی این نانو کاتالیست، در واکنش استری شدن مونو و دی کربوکسیلیک اسیدها مورد ارزیابی قرار گرفت.</p>	
<p>کلید واژه ها: نانو ذرات مگنتیت، کاتالیزور مغناطیسی اسیدی، استری شدن</p>	

فهرست مطالب

شماره و عنوان مطالب	صفحه
فصل اول: مقدمه	
1 فصل اول: مقدمه.....	1
1-1 قدمت نانو تکنولوژی	2
2-1 نانو مواد.....	3
1-2-1 خواص نانو مواد.....	4
3-1 فریت‌ها.....	5
1-3-1 انواع سرامیک‌های مغناطیسی.....	5
4-1 روش ساخت فریت‌ها.....	6
1-4-1 هم‌رسوبی شیمیایی.....	7
2-4-1 روش سل - ژل.....	8
3-4-1 روش هیدرو ترمال.....	8
4-4-1 روش ریز موج.....	9
5-4-1 امواج فراصوت.....	9
6-4-1 میکرو امولسیون یا مایسل معکوس.....	10
5-1 حفاظت سطح نانو ذرات مغناطیسی.....	10
6-1 کاتالیزورهای همگن و ناهمگن.....	11
1-6-1 ناهمگن کردن کاتالیزورهای همگن.....	12
7-1 کاتالیزورهای ناهمگن مغناطیسی.....	12
1-7-1 تثبیت کاتالیزورهای غیر آلی روی نانو ذرات مغناطیسی.....	13
2-7-1 تثبیت کاتالیزورهای آلی روی نانو ذرات مغناطیسی.....	17
3-7-1 تثبیت کاتالیزورهای آنزیمی روی نانو ذرات مغناطیسی.....	19
8-1 استرها.....	20
1-8-1 کاربرد استرها.....	21
9-1 روش تهیه استرها.....	21
10-1 تهیه استرها با استفاده از کاتالیزورهای همگن و ناهمگن.....	22
11-1 هدف.....	23

فصل دوم: بخش تجربی

- 26 فصل دوم: بخش تجربی 26
- 26 1-2 اطلاعات کلی 26
- 27 2-2 سنتز نانو ذره‌های مگنتیت 27
- 27 3-2 تهیه نانو ذرات مگنتیت @ زیرکونیا 27
- 28 4-2 عامل دار کردن نانو ذرات مگنتیت @ زیرکونیا- سولفونیک اسید 28
- 28 5-2 تعیین مقدار گروه‌های سولفونیک اسید تثبیت شده بر روی نانو ذرات 28
- 29 6-2 اندازه‌گیری تابع اسیدی هامت برای مگنتیت @ زیرکونیا- سولفونیک اسید 29
- 29 7-2 واکنش استری شدن مونو ودی کربوکسیلیک اسیدها با الکل 29

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- 31 فصل سوم: بحث و نتیجه گیری 31
- 32 1-3 تهیه و شناسایی کاتالیزور هسته-پوسته (مگنتیت @ زیرکونیا - سولفونیک اسید) 32
- 33 1-1-3 آنالیز طیف FT-IR 33
- 34 2-1-3 بررسی نتایج XRD 34
- 37 3-1-3 بررسی تصاویر SEM 37
- 39 4-1-3 بررسی تصاویر TEM 39
- 40 5-1-3 بررسی نتایج EDAX کاتالیزور مگنتیت @ زیرکونیا - سولفونیک اسید 40
- 41 6-1-3 اندازه‌گیری خاصیت مغناطیسی نانو ذرات 41
- 46 7-1-3 بررسی تابع اسیدی هامت 46
- 48 8-1-3 تعیین میزان گروه‌های سولفونیک اسید تثبیت شده به وسیله اندازه‌گیری pH 48
- 48 9-1-3 تعیین مقدار گروه‌های سولفونیک اسید تثبیت شده با استفاده از TGA 48
- 10-1-3 تعیین سطح ویژه کاتالیزور با استفاده از روش BET 50

50.....

- 51 2-3 تهیه استر در حضور کاتالیزور مگنتیت @ زیرکونیا - سولفونیک اسید 51
- 1-2-3 بهینه کردن میزان کاتالیزور برای واکنش استری

52..... شدن

- 53 2-2-3 بررسی نتایج حاصل از تبدیل مونو ودی کربوکسیلیک اسیدها به استر 53
- 56 3-2-3 بررسی میزان بازیابی کاتالیزور مگنتیت @ زیرکونیا - سولفونیک اسید 56

3-3 نتیجه گیری.....	56
4-3 پیشنهادات.....	58
فهرست منابع.....	59
پیوست‌ها و ضمائم.....	65

فهرست جداول

شماره و عنوان جدول	صفحه
جدول 1-3 مشخصات مغناطیسی نانوذرات مگنتیت، مگنتیت@ زیرکونیا و مگنتیت @زیرکونیا کروسولفونیک اسید.....46	
جدول 2-3 نتایج تابع اسیدی کاتالیزور SO ₃ H - Fe ₃ O ₄ @ZrO ₂48	
جدول 3-3 نتایج بدست آمده برای سطح ویژه BET.....51	
جدول 4-3 بهینه سازی مقدار کاتالیزور برای واکنش استری شدن فتالیک اسید با نونانول.....53	
جدول 5-3 شرایط و میزان تبدیل مونوکربوکسیلیک اسیدها با الکل‌های مختلف.....54	
جدول 6-3 شرایط و میزان تبدیل مونوکربوکسیلیک اسیدها با الکل‌های مختلف.....55	

فهرست شکل‌ها

شماره و عنوان شکل	صفحه
شکل 1-1: معادله تشکیل نانو ذرات اکسید آهن.....7	
شکل 2-1: تشکیل و فروپاشی حباب‌ها.....9	
شکل 3-1: کمپلکس‌های روتنیوم دی فیل اتیلن دی آمین بر روی سطح نانو ذرات مغناطیسی.....14	
شکل 4-1: نانوکامپوزیت‌های پالادیم مغناطیسی.....14	
شکل 5-1: سنتز نانوذرات مگنتیت پوشش داده شده با آمینو سلولز.....15	
شکل 6-1: ساختمان لیگندهای فسفین دندان‌های.....16	
شکل 7-1: سنتز $g\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2\text{-TfOH}$ و استفاده از آن در سنتز دی هیدروپروکسید از کتون‌های متناظر.....16	
شکل 8-1: سنتز نانو کاتالیزور $Fe\text{-OSO}_3H$ و استفاده از آن در واکنش ریتز.....17	
شکل 9-1: اتصال پرولین با نانو ذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سیلیکا و مایع یونی.....17	
شکل 10-1: تهیه کاتالیزور $Fe_3O_4@SiO_2@DABCO$ در ماتریکس سیلیکا.....18	
شکل 11-1: تثبیت کاتالیزور مک میلان روی نانوذرات مغناطیسی و میکروکره‌های پلی استیرنی.....19	
شکل 12-1: تهیه کمپلکس کربن نانوتیوب آمیلوگلوکوساید.....20	
شکل 13-1: ساختمان کاتالیزورهای مایع یونی اسیدی.....23	

شکل 1-14: واکنش استری شدن در حضور تری بوتیل بورات.....

23

شکل 1-15: تهیه هسته-پوسته ی مگنتیت@زیرکونیوم اکسید با

24.....CISO₃H

شکل 1-16: استری شدن مونو و دی کربوکسیلیک اسید در حضور کاتالیزور Fe₃O₄@ZrO₂ SO₃H

24.....

شکل 3-1: مراحل تهیه کاتالیزور مگنتیت@زیرکونیا - سولفونیک

32.....اسید

شکل 3-2: مقایسه طیف FT-IR: Fe₃O₄ (a); Fe₃O₄@ZrO₂ (b); Fe₃O₄@ZrO₂ - SO₃H (c)

33.....

شکل 3-3: پراش پرتوهای X توسط یک

34.....بلور

شکل 3-4: پهنای پیک در نصف ارتفاع برای محاسبه اندازه نانو ذرات از رابطه دبای -

35.....شزر

شکل 3-5: مقایسه الگوی XRD: (a) مگنتیت؛ (b) مگنتیت@ زیرکونیا - سولفونیک اسید.....

36

شکل 3-6: تصاویر SEM: (a) مگنتیت؛ (b) مگنتیت@زیرکونیا و (c) مگنتیت@زیرکونیا - سولفونیک

38.....اسید

شکل 3-7: تصاویر TEM: (a) نانوذرات مگنتیت؛ (b) نانوذرات مگنتیت@ زیرکونیا- سولفونیک

39.....اسید

شکل 3-8: نحوه تولید پرتو X در EDAX

40.....

شکل 3-9: نمودار اسپکتروسکوپی پراکندگی انرژی اشعه کاتالیزور مگنتیت@زیرکونیا - سولفونیک

41.....اسید

شکل 3-10: طرح واره ای از دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی

42.....

شکل 3-11: حلقه پسماند ایجاد شده در مطالعات مغناطیسی با VSM.....

43

شکل 3-12: حلقه پسماند مواد فرو مغناطیس سخت

44.....ونرم

شکل 3-13: منحنی VSM نانوذرات مگنتیت، مگنتیت@ زیرکونیا و مگنتیت@ زیرکونیا- سولفونیک اسید.....

45

شکل 3-14: طیف جذبی محلول 3×10^{-5} پارانیتروآیلین در CCl_4 . (A) : t=0 ، (B) : t= 24 hr

47

شکل 3-15: دیاگرام TGA برای نانوذرات مگنتیت، نانوذرات مگنتیت@ زیرکونیا و نانوذرات مگنتیت@ زیرکونیا- سولفونیک اسید.....

49

شکل 3-16 جذب و واجذب توسط سطح

فعال.....51

شکل 3-17 مکانسیم استری شدن در حضور کاتالیزور مگنتیت@ زیرکونیا - سولفونیک اسید.....

52

شکل 3-18 واکنش استری شدن فتالیک اسید با

نونانول.....53

شکل 3-19 میزان بازیابی کاتالیزور مگنتیت@ زیرکونیا - سولفونیک

اسید.....56

شکل 4-1: مقایسه طیف FT-IR سیکلو هگزیل 2-کلرو 4 نیترو

بنزوات.....68

شکل 4-2: مقایسه طیف FT-IR اتیل 2-کلرو 4 نیترو

بنزوات.....66

شکل 4-3: مقایسه طیف FT-IR بیس 2-اتیل هگزیل آدیبات.....

67

شکل 4-4: مقایسه طیف FT-IR بنزیل

آدیبات.....68

شکل 4-5: مقایسه طیف FT-IR بوتیل

آدیبات.....69

شکل 4-6: مقایسه طیف FT-IR سیکو هگزیل

آدیبات.....70

71	شکل 4-7: مقایسه طیف FT-IR ایزوآمیل آدیبات.....
72	شکل 4-8: مقایسه طیف FT-IR بوتیل بنزوات.....
73	شکل 4-9: مقایسه طیف FT-IR سیکلو هگزیل بنزوات.....
74	شکل 4-10: مقایسه طیف FT-IR اتیل بنزوات..... شکل 4-11: مقایسه طیف FT-IR ایزوآمیل بنزوات.....
75	شکل 4-12: مقایسه طیف FT-IR پروپیل بنزوات.....
76	شکل 4-13: مقایسه طیف FT-IR بنزیل کلرو استات.....
77	شکل 4-14: مقایسه طیف FT-IR بوتیل کلرو استات.....
78	شکل 4-15: مقایسه طیف FT-IR سیکلو هگزیل کلرو استات.....
79	شکل 4-16: مقایسه طیف FT-IR ایزوآمیل کلرو استات.....
80	شکل 4-17: مقایسه طیف FT-IR بیس 2-اتیل هگزیل فتالات.....
81	شکل 4-18: مقایسه طیف FT-IR بیس بوتیل فتالات.....
82	شکل 4-19: مقایسه طیف FT-IR بیس سیکلو هگزیل فتالات.....
83	شکل 4-20: مقایسه طیف FT-IR بیس اتیل فتالات.....
84	شکل 4-20: مقایسه طیف FT-IR بیس اتیل فتالات.....

شکل 4-21: مقایسه طیف FT-IR بیس هگزیل							
فناالات.....	85						
شکل 4-22: مقایسه طیف FT-IR بیس نونیل							
فناالات.....	86						
شکل 4-23: مقایسه طیف FT-IR بیس اکتیل							
فناالات.....	87						
شکل 4-24: مقایسه طیف FT-IR بیس پنتیل							
فناالات.....	88						
شکل 4-25: مقایسه طیف FT-IR بیس پروپیل							
فناالات.....	89						
شکل 4-26: مقایسه طیف FT-IR بیس ایزوآمیل							
سباسات.....	90						
شکل 4-27: مقایسه طیف FT-IR بیس سیکلو هگزیل ترفناالات.....							
.....	91						
شکل 4-28: مقایسه طیف FT-IR بیس اتیل							
ترفناالات.....	92						
شکل 4-29: مقایسه طیف FT-IR بیس ایزوآمیل							
ترفناالات.....	93						
شکل 4-30: مقایسه طیف FT-IR سیکلو هگزیل تری کلرو							
استات.....	94						
شکل 4-31: مقایسه طیف FT-IR ایزو آمیل تری کلرو							
استات.....	98						

فهرست علائم اختصاری

علامت اختصاری	مفهوم یا توضیح
atm	Atmosphere
CFSE	Crystal Field Stabilization Energy
cm	Centimeter
emu/g	Electromagnetic unit/gram
EtOH	Ethanol
FT-IR	Fourier Transform Infrared
h	Hour
H _c	Coercive force
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
M _r	Magnetic remanence
M _s	Saturation magnetization
MNPs	Magnetic nanoparticles
nm	Nano meter
Oe	Oersted
H ₀	Hammett
SEM	Scanning Electron Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
TGA	Thermogravimetric Analysis
VSM	Vibrating Sample Magnetometer
XRD	X-ray diffraction

EDAX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
UV(Vis)	Ultraviolet–Visible Spectroscopy

فصل اول

مقدمه

فصل اول: مقدمه

1-1 قدمت نانو تکنولوژی

در طول تاریخ بشر از زمان یونان باستان، مردم و به خصوص دانشمندان آن دوره بر این باور بودند که مواد را می‌توان آن‌قدر به اجزاء کوچک تقسیم کرد تا به ذراتی رسید که خردناشدنی هستند و این ذرات، بنیان مواد را تشکیل می‌دهند. شاید بتوان دموکریتوس¹ فیلسوف یونانی را پدر فناوری و علوم نانو دانست چرا که در حدود 400 سال قبل از میلاد مسیح او اولین کسی بود که واژه اتم را که به معنی تقسیم‌نشدنی در زبان یونانی است برای توصیف ذرات سازنده مواد به کار برد. با تحقیقات و آزمایش‌های بسیار، دانشمندان تاکنون 108 نوع اتم و تعداد زیادی ایزوتوپ² کشف کرده‌اند. آنها همچنین پی برده‌اند که اتم‌ها از ذرات کوچکتری مانند کوارک‌ها³ و لپتون‌ها⁴ تشکیل شده‌اند. با این حال این کشف‌ها در تاریخ پیدایش این فناوری پیچیده زیاد مهم نیست.

1- Democritus
2- Isotope
3- Quarks
4- Leptons

نقطه شروع و توسعه اولیه فناوری نانو به طور دقیق مشخص نیست. شاید بتوان گفت که اولین نانو تکنولوژیست‌ها شیشه‌گران قرون وسطایی بوده‌اند که از قالب‌های قدیمی برای شکل دادن شیشه‌هایشان استفاده می‌کرده‌اند. البته این شیشه‌گران نمی‌دانستند که چرا با اضافه کردن طلا به شیشه رنگ آن تغییر می‌کند. در آن زمان برای ساخت شیشه‌های کلیساهای قرون وسطایی، از ذرات نانومتری طلا استفاده می‌شده است و با این کار شیشه‌های رنگی بسیار جذابی بدست می‌آمد. این قبیل شیشه‌ها هم‌اکنون در بین شیشه‌های بسیار قدیمی یافت می‌شوند. رنگ به وجود آمده در این شیشه‌ها برپایه این حقیقت استوار است که مواد با ابعاد نانو دارای همان خواص مواد با ابعاد میکرو نمی‌باشند.

در واقع یافتن مثال‌هایی برای استفاده از نانو ذرات فلزی چندان سخت نیست. رنگدانه‌های تزئینی جام مشهور لیکرگوس¹ در روم باستان (قرن چهارم بعد از میلاد) نمونه‌ای از آنهاست. این جام هنوز در موزه بریتانیا قرار دارد و بسته به جهت نور تابیده به آن رنگ‌های متفاوتی به خود می‌گیرد. نور انعکاس یافته از این جام سبز است ولی اگر نوری از درون آن بتابد، به رنگ قرمز دیده می‌شود. آنالیز این شیشه حکایت از وجود مقادیر بسیار اندکی از بلورهای فلزی ریز 700 نانومتری دارد که حاوی نقره و طلا با نسبت مولی تقریباً 14 به 1 است. حضور این نانوبلورها باعث رنگ ویژه جام لیکرگوس گشته است. این مشاهدات نشان می‌دهند که علم نانو و علوم مرتبط با آن جدید نیستند چرا که قرن‌هاست که شیمی‌دانان از تکنیک‌های علم نانو در کار خود استفاده می‌کنند که بی‌شبهت به تکنیک‌های امروزی نانو نیست.

اولین جرعه فناوری نانو (البته در آن زمان هنوز به این نام شناخته نشده بود) در سال 1959 زده شد. در این سال ریچارد فاینمن 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 ای نزدیک می‌توانیم مولکول‌ها و اتم‌ها را به صورت مستقیم دستکاری کنیم. فناوری نانو یک زمینه بین رشته‌ای است که در محدوده علوم کاربردی مختلفی نظیر فیزیک، مواد، الکترونیک و غیره وارد شده است. فناوری نانو خود به تنهایی علم نیست بلکه با استفاده از آن می‌توان به کاربردی کردن علوم مختلف کمک کرد. زمانی که مواد در مقیاس نانو مطالعه و بررسی می‌شوند واکنش‌ها و رفتار اتم‌ها در مقایسه با حالتی که مطالعه در سطح

1-Lycurgus

مولکولی انجام می‌شوند کاملاً متفاوت است چرا که در این قلمرو خصوصیات فیزیکی مواد تغییر می‌کند این درست مانند این است که توپی را در محفظه‌ای بیندازید و توپی دیگری را از آن محفظه بیرون آورید. تفاوت در قلمرو نانو به اندازه‌ای است که حتی رنگ، نقطه ذوب، خصوصیات شیمیایی مواد در خارج از این محدوده کاملاً متفاوت است (Chowdhury & Viraraghavan, 2009).

2-1 نانو مواد

فناوری نانو به سه سطح تقسیم می‌شود: مواد، ابزارها و سیستم‌ها. موادی را که در سطح نانو در این فناوری به کار می‌رود، نانو مواد می‌گویند. ماده‌ی نانو ساختار، به هر ماده‌ای که حداقل یکی از ابعاد آن در مقیاس نانومتری (زیر 100 نانومتر) باشد اطلاق می‌شود. این تعریف انواع بسیار زیادی از ساختارها، اعم از ساخته دست بشر یا طبیعت را شامل می‌شود. این مواد متشکل از کریستال‌ها یا دانه‌های نانومتری هستند که هر کدام از آنها ممکن است از لحاظ ساختار اتمی، جهات کریستالوگرافی¹ یا ترکیب شیمیایی با یکدیگر متفاوت باشند. همه مواد از جمله فلزات، نیمه هادی‌ها، شیشه‌ها، سرامیک‌ها و پلیمرها در ابعاد نانو می‌توانند وجود داشته باشند. همچنین محدوده فناوری نانو می‌تواند به صورت ذرات بی شکل (آمورف)، کریستالی، آلی، غیرآلی و یا به صورت منفرد، مجتمع، پودری، کلوئیدی، سوسپانسیونی² یا امولسیونی³ باشد.

1-2-1 خواص نانو مواد

با گذر از مقیاس میکرو به نانو، با تغییر برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی روبه‌رو می‌شویم که دو مورد مهم آنها عبارتند از: افزایش نسبت سطح به حجم و ورود اندازه ذره به قلمرو اثرات کوانتومی. افزایش نسبت مساحت سطحی به حجم که به تدریج با کاهش اندازه‌ی ذره رخ می‌دهد، باعث غلبه یافتن رفتار اتم‌های واقع در سطح ذره به رفتار اتم‌های درونی می‌شود. افزایش سطح، واکنش‌پذیری نانو مواد را به شدت افزایش می‌دهد. به عنوان مثال در مورد نانوذرات فلزی، به محض قرار گیری در هوا، به

1- Crystallography
2- Suspension
3- Emulsion

سرعت اکسید می‌شوند. در بعضی مواقع برای حفظ خواص مطلوب نانومواد، جهت پیشگیری از واکنش بیشتر، یک پایدار کننده به آنها اضافه می‌شود که آنها را قادر می‌سازد تا در برابر سایش، فرسودگی و خوردگی مقاوم باشند. البته این خاصیت مزایایی هم در بر دارد. مساحت سطحی زیاد، عاملی کلیدی در کارکرد کاتالیزورها و ساختارهایی همچون الکترودها می‌باشد. به عنوان مثال با استفاده از این خاصیت می‌توان کارایی کاتالیزورهای شیمیایی را به نحو مؤثری بهبود بخشید (Duncan, 2011).

3-1 فریت‌ها^۱

به طور کلی فریت به آن دسته از مواد مغناطیسی اطلاق می‌شود که جزء اصلی تشکیل دهنده آنها اکسید آهن است و پارامترهای مغناطیسی مطلوبی نظیر ضریب نفوذ پذیری مغناطیسی و مقاومت ویژه الکتریکی بالا از جمله اصلی ترین خصیصه‌های آنها به شمار می‌رود. بدین جهت کاربردهای بسیار وسیعی را در زمینه صنایع برق، الکترونیک، مخابرات، کامپیوتر و... به خود اختصاص داده‌اند (Mitchell, 2004). تحقیقات علمی راجع به فریت‌ها از اواسط قرن نوزدهم آغاز شد. پس از آن تحقیقات به طور جدی توسط دو دانشمند ژاپنی به نام‌های تاکشی^۲ و یوگورو^۳ در جهت کاربردهای صنعتی دنبال شد. نتایج تحقیقات آنها بر روی فریت‌های مس و کبالت در سال ۱۹۳۲ ارائه گردید. پس از جنگ جهانی دوم، در سال ۱۹۴۶ شخصی به نام اسنوک^۴ گزارش کرد که استفاده از ماده‌ای مغناطیسی از نوع سرامیک (فریت) در رادارها، که خاصیت نفوذپذیری مغناطیسی بسیار بالا، مقاومت الکتریکی خوب و تلفات هدایتی کم دارند، نتایج خوبی به دنبال دارد. پس از آن تحقیقات مغناطیسی گسترش یافت و دیگر دانشمندان توانستند ترکیب‌های مختلفی از مخلوط اکسیدهای آهن، نیکل، منگنز و روی را مورد آزمایش قرار دهند.

مواد مغناطیسی از جمله مواد مهندسی بسیار مهمی هستند که کاربردهای مختلفی را به خود اختصاص داده‌اند. به طور مثال می‌توان به کاربرد آنها در سیستم‌های الکترونیکی اشاره کرد که همه روزه مورد استفاده قرار می‌گیرند. با وجود این که آلیاژهای مغناطیسی و سیستم‌های فلزی، بالاترین ضریب نفوذپذیری مغناطیسی را دارا می‌باشند، اما به دلیل مقاومت الکتریکی پایین، امکان استفاده از آنها

1- Ferrites
2- Takeshi
3- Yugoro
4-Snuck

در فرکانس‌های بالاتر از ۱ KHZ عملاً میسر نیست در مقابل امکان استفاده از فریت‌های مغناطیسی در محدوده فرکانسی وسیعی وجود دارد. بر این اساس، ترکیبات متعددی با ساختارهای کریستالی متفاوت برای کاربردهای مختلف معرفی شده‌اند (Sōmiya, 1989).

1-3-1 انواع سرامیک‌های مغناطیسی

به طور کلی مواد مغناطیسی به دو دسته مغناطیس سخت^۱ (نظیر آهنرباهای دائمی) و مغناطیس نرم^۲ (نظیر مواد مغناطیسی با پسماند مغناطیسی کم) تقسیم‌بندی می‌شوند:

الف- فریت‌های مغناطیسی سخت: به دسته‌ای از مواد اطلاق می‌شوند که خاصیت مغناطیسی خود را پس از حذف میدان مغناطیسی خارجی حفظ می‌کنند و کاربردهای وسیعی را به خود اختصاص داده‌اند. به عنوان مثال می‌توان از کاربرد آن‌ها در یخچال‌ها، موتورهای جریان مستقیم، بلندگوها و بسیاری موارد دیگر نام برد. فریت‌های سخت یا هگزا فریت‌ها^۳ خانواده‌ای از آهنرباهای دائمی سرامیکی با فرمول عمومی $MFe_{12}O_{19}$ و همچنین محلول‌های جامد آنها، مثلاً $N_xMFe_{12}O_{19(x-1)}$ هستند (M و N یکی از عناصر Pb, Ba یا Sr می‌باشند). واژه‌ی "فریت‌های سخت" نشأت گرفته از سختی مکانیکی آن‌ها نبوده و به قابلیت تبدیل این مواد به آهنرباهای دائم با نیروی مغناطیسی قابل توجه دلالت دارد.

ب- فریت‌های مغناطیسی نرم: به دسته‌ای از مواد اطلاق می‌شوند که با اعمال میدان‌های ضعیف مغناطیسی، خاصیت مغناطیسی از خود نشان می‌دهند. وقتی میدان اعمالی حذف می‌شود، خاصیت مغناطیسی باقیمانده در آن‌ها تضعیف می‌گردد. مغناطیس‌های نرم در بسیاری از سیستم‌های الکتریکی و الکترونیکی کاربرد دارند. از جمله این کاربردها می‌توان به استفاده از آن‌ها در سیستم‌های توزیع نیرو، تغییر انرژی الکتریکی به مکانیکی، ارتباطات و مایکروویو^۴ اشاره کرد. این مواد همچنین به عنوان مواد فعال جهت ذخیره سازی اطلاعات در بسیاری از سیستم‌های اطلاع رسانی عمل می‌کنند. بسیاری از کاربردهای جدید آن‌ها در اثر بهبود خواص و ویژگی‌های این مواد بوده است. مواد اولیه فریت‌های

1- Hard Magnetic Material
2- Soft Magnetic Material
3- Hexaferrite
4- Macrowave

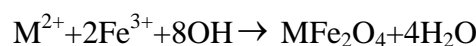
مغناطیسی نرم، اکسیدهای سرامیکی هستند که اکسید آهن به عنوان جزء اصلی آنها می باشد (Morrish & Society, 2001).

1-4 روش های ساخت فریت ها

روش های گوناگون شیمیایی برای ساخت فریت ها عبارتند از: 1- روش هم رسوبی 2- روش هیدروترمال 3- ریز موج 4- روش سل-ژل¹ 5- روش مایسل معکوس یا میکرو امولسیون² 6- فراصوت که در زیر به توضیح آنها می پردازیم.

1-4-1 هم رسوبی شیمیایی

یکی از روش های معمول برای تهیه نانو ذرات اکسید فلزی روش هم رسوبی می باشد. این روش غالباً در دمای اتاق و در فاز مایع انجام می گیرد. در این روش نانوذرات در مدت زمان کمتر از یک ساعت رشد می کنند و سپس ته نشین می شوند. اندازه ذرات در این روش حدود 11-12 نانومتر می باشد. در روش هم رسوبی پارامترهایی مانند زمان، دما و غلظت می توانند در اندازه ذرات مؤثر باشند. این روش بر اساس واکنش نمک های فلزات دو ظرفیتی و سه ظرفیتی در محیط بازی استوار می باشد که واکنش کلی آن در شکل 1-1 آمده است (Faraji, Yamini, & Rezaee, 2010).



شکل 1-1: معادله تشکیل نانو ذرات اکسید آهن

در واکنش بالا M می تواند یون های Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} و Mg^{2+} باشد که در مورد مگنتیت M همان یون Fe^{2+} می باشد. با توجه به معادله واکنش انتظار می رود رسوب کامل در محیطی غیر اکسند با محدوده pH= 8-14 و با نسبت استوکیومتری 1:2 (Fe^{3+}/Fe^{2+}) بدست آید. اندازه، شکل و ترکیب نانو ذرات مغناطیسی حاصل به نسبت M^{2+}/Fe^{3+} ، نوع نمک استفاده شده، دمای واکنش، pH، نوع باز استفاده

1- Sol-Gel

2-Micro- emulsion

Family name: Tayeb Oskoie	Name: Parya
Title of Thesis: Fe ₃ O ₄ @ZrO ₂ Core-Shell nanoparticles functionalized with ClSO ₃ H: A magnetic recycleable nanocatalyst for esterification of mono and dicarboxylic acids	
Supervisor: Dr. Yagoub Mansoori Advisor: Dr. Farough Nasiri	
Graduate Degree : M.Sc	
Major: Chemistry	Specialty: Organic Chemistry
University: Mohaghegh Ardabili	Faculty: Science
Graduation date: 2016	Number of pages: 96
Abstract: Homogeneous acid catalysts are the most conventional catalysts used in esterification reactions. The applications of these catalysts cause some problems such as corrosion, loss of catalyst, and environment problems. In this work, the preparation of sulfonic acid functionalized magnetite encapsulated zirconia (Fe ₃ O ₄ @ZrO ₂ -SO ₃ H) has been reported. Structural, chemical, and magnetic properties of the magnetically supported catalyst have also been investigated by FT-IR, X-ray diffraction spectroscopy (XRD), thermal gravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDX), transmission electron microscopy (TEM), vibrating sample magnetometer (VSM), Hammett acidity function and pH analysis. The obtained nano-catalyst was used in the esterification reaction of various mono- and dicarboxylic acids with different alcohols. The optimization of the reaction conditions and catalyst re-cycleability are also studied.	
Keywords: Fe ₃ O ₄ @ZrO ₂ -supported sulfonic acid, Magnetic acid catalyst, Heterogeneous Catalyst, Esterification	



University of Mohaghegh Ardabili

Faculty of science

Department of Applied Chemistry

**Thesis submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of
M.Sc in Organic Chemistry**

Title:

**Fe₃O₄@ZrO₂ Core-Shell nanoparticles functionalized with ClSO₃H: A
magnetic recyclable nanocatalyst for esterification of mono and dicarboxylic
acids**

Supervisor:

Prof. Yagoub Mansoori (Ph. D)

Advisor:

Dr. Farough Nasiri (Ph. D)

By:

Parya Tayeb Oskoie

January – 2016