

## سنتز نانوذرات اکسید منگنز به روش تجزیه حرارتی

اکبر اسماعیل نژاد<sup>۱</sup>، علی زمانیان<sup>۱\*</sup>، مسعود مظفری<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده نانومواد، کرج، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۱/۲۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۱۱/۰۶، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۱/۱۸

**چکیده** در این پژوهش، نانوذرات MnO از طریق فرآیند تجزیه حرارتی ترکیبات ارگانومتالیک سنتز شد. برای سنتز نانوذرات MnO از پیش ماده ارگانومتالیک استیل استونات منگنز استفاده شد. تأثیر سورفکتانت‌های اولئیک اسید و اولئیل آمین و حلال‌های دی‌بنزیل اتر و اکتادسن بر روی اندازه و مورفولوژی نانوذرات بررسی شد. نتایج مربوط به سنتز نانوذرات اکسید منگنز نشان داد که بهترین شرایط به منظور دستیابی به نانوذرات با کوچک‌ترین اندازه و مورفولوژی یکنواخت مربوط به نرخ حرارت‌دهی ۲۰ درجه بر دقیقه، حلال دی‌بنزیل اتر و سورفکتانت اولئیک اسید است. اندازه ذرات حدود ۱۰ تا ۲۰ نانومتر و مورفولوژی آن‌ها کروی بودند. جهت شناسایی فاز و ساختار بلوری از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) و برای تعیین اندازه و مورفولوژی ذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) استفاده شد.

کلمات کلیدی: نانوذرات، MnO، تجزیه حرارتی، سنتز.

## Synthesis of MnO Nanoparticles by Thermal Decomposition Method

Akbar Esmailnejad<sup>1</sup>, Ali Zamanian<sup>\*1</sup>, Masoud Mozafari<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of nanomaterials, materials and energy research center, Karaj, Iran.

**Abstract** In this study, manganese oxide nanoparticle synthesis by thermal decomposition process of organometallic compounds. for synthesis of MnO nanoparticles was used as an organometallic manganese acetylacetonate precursor. Impact of 2 and 20 °C/min Heating rates, surfactants like oleic acid, oleylamine and dibenzyl ether solvents and octadecene on size and morphology of nanoparticles were considered. The results of MnO nanoparticles synthesis indicated that the best situation to access smallest size and uniform morphology is about 20 °C/min heating rate, dibenzyl ether and oleic acid surfactant.

**Keywords:** Nanoparticles, MnO, Thermal decomposition, Synthesis.

## ۱- مقدمه

زیست‌سازگاری اشاره کرد [۹].

یکی دیگر از روش‌های تولید نانوذرات در محیط مایع، روش سونوشیمی است. در این روش از انرژی امواج ماوراء صوت برای انجام یا تسریع واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌شود. برخی از معایب این روش عبارت از امکان آگلومره شدن نانوذرات تولیدشده، نیاز به انجام فرآیند تحت محیط محافظ و سمی بودن مواد مصرفی است [۱۰].

یکی از بهترین روش‌های سنتز نانوذرات روش تجزیه حرارتی است. از ویژگی‌های خوب این روش می‌توان به پتانسیل تولید نانوذرات در مقیاس بالا و تکرارپذیری آن اشاره کرد.

تجزیه حرارتی پیش‌ماده‌های ارگانومتالیک به‌عنوان یک روش سنتز نانوذرات مطرح است. در این روش کنترل شکل و اندازه‌ی نانوذرات نسبت به روش‌های دیگر ساده‌تر است. در دهه‌های گذشته محققان بسیاری بر روی شکل، اندازه و خواص نانوذرات مختلف با این روش کارکرده‌اند [۱۱]. اساس این روش بر احیای نمک‌های فلزی و یا تجزیه حرارتی پیش-ماده‌های ارگانومتالیک در حضور اسید زنجیره بلند یا لیگاندهای اکسید فسفین یا فسفین یا آمین است.

در این روش یک محلول از مواد اولیه‌ی فلزی، در یک حلال آلی که نقطه‌ی جوش بالایی دارند و خالی از آب و حاوی مقدار مناسبی از سورفکتانت حرارت داده می‌شود. در نتیجه حرارت دادن مواد اولیه، آن‌ها تجزیه‌شده و پس از ایجاد جوانه در محلول فوق‌اشباع حاوی محصول و رشد آن‌ها، نانوذرات بلوری تشکیل می‌شوند. فرآیند تجزیه حرارتی از طریق دما، زمان و نوع مواد اولیه و سورفکتانت کنترل می‌شود. از این رو می‌توان مواد با اندازه‌ی ریز و با شکل و اندازه‌ی دلخواه ایجاد نمود. نانوذراتی که با این روش ساخته شده‌اند شامل اکسید فلزات انتقالی، فلزات و آلیاژها است. همچنین اولئیک اسید و اولئیل آمین، دو سورفکتانت متداول در پایدارسازی و کنترل اندازه و مورفولوژی نانوذرات در این روش می‌باشند [۱۲].

روش تجزیه حرارتی کنترل خوبی بر روی شکل، ترکیب و بلورینگی نانوذرات دارد. همچنین این روش دارای انعطاف‌پذیری در انتخاب مواد اولیه‌ی فلزی دارد. به‌عنوان مثال برای سنتز اکسید منگنز می‌توان از ترکیباتی همچون اولئات

نانوذرات اکسید فلزات انتقالی از قبیل اکسید آهن، اکسید کبالت، اکسید منگنز و ... کاربرد وسیعی در صنعت و علوم مختلف دارند [۱].

به‌عنوان نمونه از نانوذرات اکسید منگنز در صنعت الکتروود سازی، کاتالیزور و مواد مغناطیسی استفاده می‌شود [۲].

نانوذرات اکسید منگنز در علم پزشکی هم مورد استفاده قرار می‌گیرد. از جمله کاربردهای آن در پزشکی می‌توان به تصویربرداری تشدید مغناطیسی (MRI)، دارورسانی [۳] و هم‌چنین افزایش زیست‌فعالی کاشتنی‌های ارتوپدی اشاره کرد [۴].

یکی از متداول‌ترین و قدیمی‌ترین روش‌ها در سنتز نانوذرات رسوب‌گیری جامد از یک محلول است.

برای تهیه اکسید منگنز با این روش از نمک‌های منگنز مثل پتاسیم پرمنگنات ( $KMnO_4$ )، منگنز سولفات و منگنز اگزالات و ... استفاده می‌شود. یکی از راه‌کارهای کنترل بهتر توزیع اندازه ذرات استفاده از اسیدهای چرب و یا مواد پلیمری به‌عنوان عامل پایدارکننده است. برای کنترل pH بیشتر از سدیم هیدروکسید (NaOH) استفاده می‌شود. به‌طوری‌که افزایش pH از ایجاد نانوذرات کوچک‌تر جلوگیری می‌کند. به همین خاطر جهت بهبود پراکنده شدن و پایدار شدن گاهی با اسید نیتریک رقیق، سیترات سدیم، آلژینات سدیم و دیگر عامل‌های پایدارکننده مثل پلی‌وینیل پیرولیدون، اصلاح سطحی می‌شوند [۵ و ۶].

یکی دیگر از روش‌های مورد استفاده در سنتز نانوذرات روش هیدروترمال است که می‌تواند گستره‌ی وسیعی از نانوذرات با توزیع یکنواخت را ایجاد کند. از مشکلات این روش می‌توان به نیاز این روش به تجهیزات پیچیده و سینتیک آهسته‌ی این روش اشاره کرد.

یکی دیگر از روش‌های سنتز نانوذرات روش میکروامولسیون است. از نظر تعریف، یک میکروامولسیون توزیع یک مایع در مایع دیگر است که توسط لایه‌ای از سورفکتانت پوشیده می‌شود [۷ و ۸]. از معایب این روش می‌توان به نیاز داشتن به مواد اولیه‌ی زیاد، گران بودن و عدم

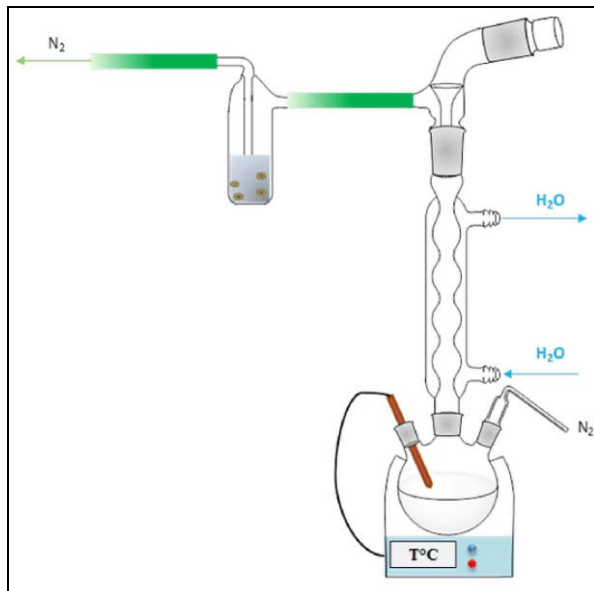
تفاوت دارند [۲۰].

یکی از تفاوت‌های مهم، خواص مغناطیسی این اکسیدها است.  $MnO$  در حالت ذره‌ای رفتار فرومغناطیسی و در حالت بالک رفتار آنتی‌فرومغناطیسی از خود نشان می‌دهد [۱۴].  $Mn_3O_4$  فری مغناطیس [۱۴] و  $Mn_2O_3$  آنتی‌فرومغناطیس [۲۱] است.

با توجه به مطالعات انجام‌شده، بهترین روش جهت دستیابی به نانوذرات اکسید منگنز با ابعاد کمتر از قطر نانولوله‌ها، روش تجزیه‌ی حرارتی است.

## ۲- روش تحقیق

برای سنتز نانوذرات با روش تجزیه حرارتی از سیستمی که در شکل ۱ نشان داده شده است استفاده شد.



شکل ۱. سیستم استفاده شده برای سنتز نانوذرات اکسید منگنز.

برای سنتز نانوذرات اکسید منگنز از منگنز استیل استونات به‌عنوان پیش‌ماده، دی‌بنزیل اتر و اکتادسن به‌عنوان حلال و اولئیک اسید و اولئیل آمین به‌عنوان سورفکتانت و گاز نیتروژن به‌عنوان محیط خنثی استفاده شد. در جدول ۱ خلاصه فعالیت‌های انجام شده برای سنتز نانوذرات اکسید منگنز نشان داده شده است. برای سنتز، ابتدا پیش‌ماده به مخلوط سورفکتانت و حلال اضافه شد. در ادامه مخلوط حاصل در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه به‌منظور حذف اکسیژن و رطوبت گاززدایی شد. سپس، تحت گاز نیتروژن

منگنز [۱۳ و ۱۴]، منگنز کربونیل [۱۵]، منگنز استات [۱۶]، منگنز استیل استونات [۱۷] و منگنز گلیسرولات [۱۸] استفاده کرد.

اندازه و مورفولوژی نانوذرات تحت تأثیر عوامل مختلفی می‌تواند در این روش تغییر کند. می‌توان این عوامل را به دو دسته تقسیم کرد. یکی عوامل داخلی از جمله نسبت مواد اولیه شامل ترکیبات ارگانومتالیک، سورفکتانت‌ها و حلال‌ها و دیگری عوامل خارجی هم‌چون دمای واکنش، مدت‌زمان واکنش و مدت‌زمان نگهداری است [۱۲].

زمانی که کربوکسیلیک اسیدها به‌عنوان سورفکتانت استفاده می‌شود، اندازه‌ی ذرات توسط طول زنجیره‌ی کربوکسیلیک اسید کنترل می‌شود. به‌عنوان مثال وقتی از بهنیک اسید ( $C_{21}H_{43}COOH$ ) استفاده می‌شود، قطر ذرات سه نانومتر و وقتی از دکانوئیک اسید ( $C_{9}H_{19}COOH$ ) استفاده می‌شود، قطر ذرات ۱۳ نانومتر است [۱۳]. پس به‌نظر می‌رسد هرچه طول زنجیره‌ی هیدروکربنی بلند باشد، اندازه نانوذرات کوچک‌تر می‌شود.

حلال‌های متداولی که در این روش استفاده می‌شود شامل اوکتادسن، هگزادسن، تترادسن [۱۴] و دی‌بنزیل اتر [۱۹] است. در پژوهشی که توسط توماس و همکارانش صورت گرفت از سه حلال اوکتادسن، هگزادسن و تترادسن استفاده کردند و نتیجه گرفتند هرچه دمای جوش حلال کمتر باشد اندازه‌ی نانوذرات کوچک‌تر می‌شود. دمای جوش اوکتادسن، هگزادسن و تترادسن به‌ترتیب برابر ۳۱۸، ۲۷۵ و ۲۵۴ درجه سانتی‌گراد و قطر متوسط حاصل به ترتیب برابر ۱۴/۶، ۱۳/۳ و ۱۲/۱ نانومتر است [۱۴]. زمان واکنش روی اندازه نانوذرات تأثیر می‌گذارد به‌طوری‌که با افزایش زمان، اندازه‌ی ذرات افزایش می‌یابد. مشخص شده است که نرخ حرارت‌دهی نیز بر روی اندازه و توزیع نانوذرات تأثیر عمده‌ای دارد [۱۴].

با توجه به حالات اکسیداسیون مختلف، ترکیبات متفاوتی از نانوذرات اکسید فلزات انتقالی را می‌توان با استفاده از این روش سنتز نمود. به‌طور مثال یانکوفسکی و همکارانش نانوذرات  $MnO$ ،  $Mn_3O_4$  و  $Mn_2O_3$  را با تجزیه حرارتی منگنز گلیسرولات در اتمسفر هوا و خنثی در دماهای مختلف سنتز کردند [۱۸].

با توجه به تفاوت بودن حالات اکسیداسیون، خواص فیزیکی و شیمیایی و در نتیجه کاربرد این اکسیدها با هم

ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۳۰ mA کار می‌کند. در ادامه جهت تحلیل نتایج پراش و شناسایی فاز از نرم‌افزار Xpert HighScore Plus و برای تعیین اندازه بلورک نانوذرات اکسید منگنز سنتز شده از معادله‌ی شرر استفاده شد. مورفولوژی و اندازه نانوذرات سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور به دلیل نارسا بودن نمونه‌ها، یک‌لایه‌ی نازک طلا بر روی آن‌ها پوشش داده شد و سپس تصاویری از تمامی نمونه‌ها به کمک میکروسکوپ FESEM تهیه گردید. میکروسکوپ FESEM مورد استفاده در این مرحله مدل TESCAN MIRA3 LMU است که تحت ولتاژ ۱۵kV کار می‌کند.

دمای نمونه را با نرخ حرارت‌دهی مشخص تا دمای ذکر شده در جدول ۱ بالا برده و به مدت دو ساعت در این دما فرآیند رفلکس انجام می‌گیرد. پس از پایان زمان واکنش نمونه به‌طور طبیعی تا دمای اتاق سرد و سپس برای رسوب نانوذرات سنتز شده به نمونه ۵۰ میلی‌لیتر اتانول اضافه و به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰rpm سانتریفیوژ و مایع رویی دور ریخته شد. در ادامه نانوذرات توسط ۵۰ میلی‌لیتر مخلوط هگزان، اتانول و استون شستشو داده شد.

به‌منظور شناسایی ترکیبات و ساختار بلوری به‌دست‌آمده در مرحله‌ی اکسیداسیون آندی، سنتز نانوذرات اکسید منگنز و تشکیل لایه‌ی هیدروکسی آپاتیت از پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. دستگاه XRD مورد استفاده مدل Philips PW 3710 است که با پرتو تک‌فام Cu-K $\alpha$  با طول‌موج ۱٫۵۴۱۷۸ آنگستروم در محدوده‌ی ۵-۸۰ درجه تحت

جدول ۱. خلاصه‌ی شرایط سنتز نانوذرات اکسید منگنز.

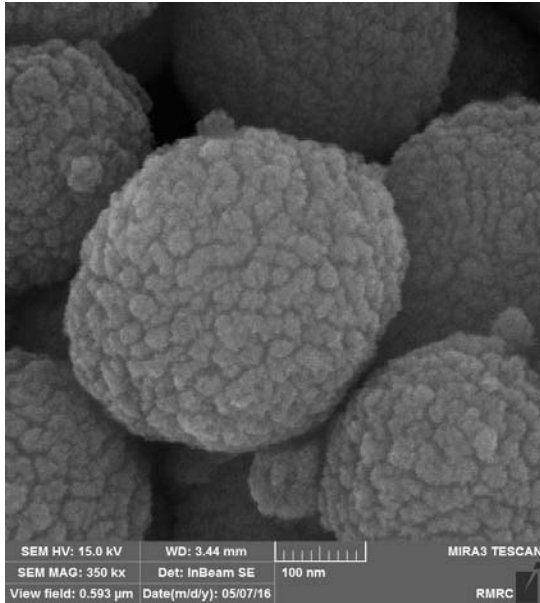
کد نمونه	پیش‌ماده	حلال	سورفکتانت	نرخ حرارت‌دهی (□/min)	دمای رفلکس (□)
M1	منگنزاستیل استونات (۴mmol)	دی‌بنزیل اتر (۴۰ml)	اولئیک اسید (۴ml)	۲	۳۲۰
M2	منگنزاستیل استونات (۴mmol)	دی‌بنزیل اتر (۴۰ml)	اولئیک اسید (۴ml)	۲۰	۳۲۰
M3	منگنزاستیل استونات (۴mmol)	دی‌بنزیل اتر (۴۰ml)	اولئیل آمین (۴ml)	۲۰	۳۲۰
M4	منگنزاستیل استونات (۴mmol)	اکتادسن (۴۰ml)	اولئیک اسید (۴ml)	۲۰	۳۲۰

### ۳- نتایج و بحث

قرار گرفت. برای نمونه‌های M1، M2، M3 و M4 پیک‌هایی در  $2\theta$ ، ۲۵٫۰۶، ۳۵٫۰۶، ۴۰٫۵۳، ۵۸٫۸، ۷۰٫۳۹ و ۷۴٫۰۹ درجه ظاهر شدند که براساس کارت مرجع با شماره‌ی ۱۲۰۶-۰۰۱-۰۱ مربوط به نانوذرات اکسید منگنز است. نتایج برای همه نمونه‌ها

همان‌طور که بیان شد، نانوذرات اکسید منگنز با استفاده از روش تجزیه حرارتی با موفقیت سنتز شد. شکل ۲ آنالیز XRD نانوذرات سنتز شده را نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات سنتز شده توسط نرم‌افزار Xpert مورد تجزیه و تحلیل

برخوردار نیستند. هم‌چنین در این شکل مشاهده می‌گردد که این نانوذرات به هم چسبیده و در مقیاس بزرگ‌تر به صورت کروی درآمده‌اند. از آنجایی که شکل و اندازه‌ی کره‌ها تقریباً مشابه است، می‌توان پیشنهاد داد که کاهش نرخ حرارتی (۲ °C/min) علاوه بر رشد نانوذرات، موجب کلوخه شدن بیشتر ذرات و به هم چسبیدن آن‌ها شده است.

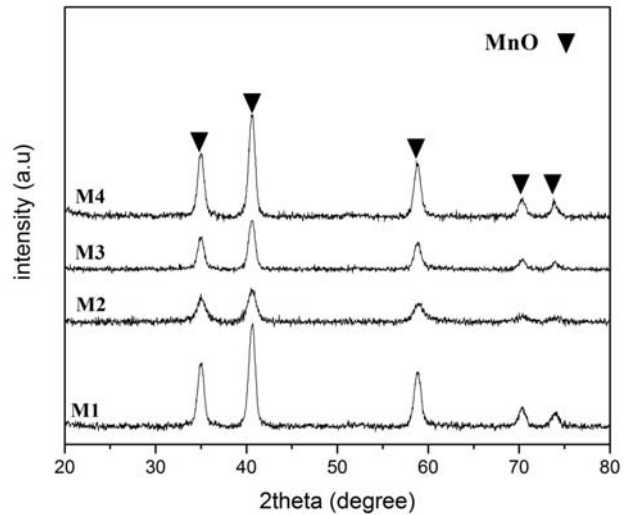


شکل ۳. تصویر FESEM نانوذرات اکسید منگنز سنتز شده با کد M1.

شکل ۴، تصویر FESEM مربوط به نانوذرات MnO سنتز شده با نرخ حرارت‌دهی ۲۰ °C/min است. با توجه به تصاویر FESEM، نانوذرات سنتز شده تحت این شرایط دارای مورفولوژی کروی می‌باشند و اندازه ذرات در محدوده‌ی ۵-۱۰ نانومتر است. نانوذرات سنتز شده تحت این شرایط از توزیع اندازه‌ی یکنواختی برخوردار هستند. با توجه به شکل ۴ نانوذرات MnO سنتز شده با روش تجزیه حرارتی با نرخ حرارت‌دهی ۲۰ °C/min از نظر اندازه، توزیع اندازه و مورفولوژی از یکنواختی خیلی خوبی برخوردار هستند.

با توجه به تصاویر FESEM، نرخ حرارت‌دهی می‌تواند روی اندازه، توزیع اندازه ذرات و مورفولوژی نانوذرات تأثیر بگذارد. این روند با توجه به تأثیر زیاد نرخ حرارت‌دهی روی جوانه‌زنی است. در نرخ حرارت‌دهی پایین، تبدیل پیش‌ماده به مونومر با سرعت پایین‌تری اتفاق می‌افتد، در نتیجه در چنین شرایطی، جوانه‌زنی به تعویق می‌افتد. وقتی جوانه‌زنی کامل

نشان می‌دهد که نانوذرات اکسید منگنز به‌طور کامل سنتز شده و در محدوده‌ی حد تشخیصی XRD اثری از تشکیل فاز دوم و ناخالصی مشاهده نمی‌شود. ساختار بلوری همه‌ی نمونه‌های سنتز شده مکعبی است. اندازه بلورک به‌دست آمده از معادله‌ی شرر برای نمونه‌های M1، M2، M3 و M4 به ترتیب برابر ۱۱، ۷٫۶، ۱۰٫۸ و ۱۰ نانومتر است.



شکل ۲. الگوی پراش پرتو X نانوذرات اکسید منگنز سنتز شده.

در این بخش تأثیر نرخ حرارتی بر مورفولوژی و اندازه‌ی نانوذرات سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. اندازه بلورک برای نانوذرات سنتز شده با کد M1 برابر ۱۱ نانومتر و برای نانوذرات سنتز شده با کد M2 برابر هفت نانومتر تخمین زده شد. علاوه بر این، با مقایسه‌ی پهنای پیک‌های ظاهر شده برای هر دو نمونه مشاهده می‌شود که پهنای پیک‌های نمونه‌ی سنتز شده با نرخ ۲۰ °C/min نسبت به نمونه‌ی سنتز شده با نرخ ۲ °C/min پهن‌تر است که نشان‌دهنده‌ی کوچک‌تر شدن اندازه بلورک است.

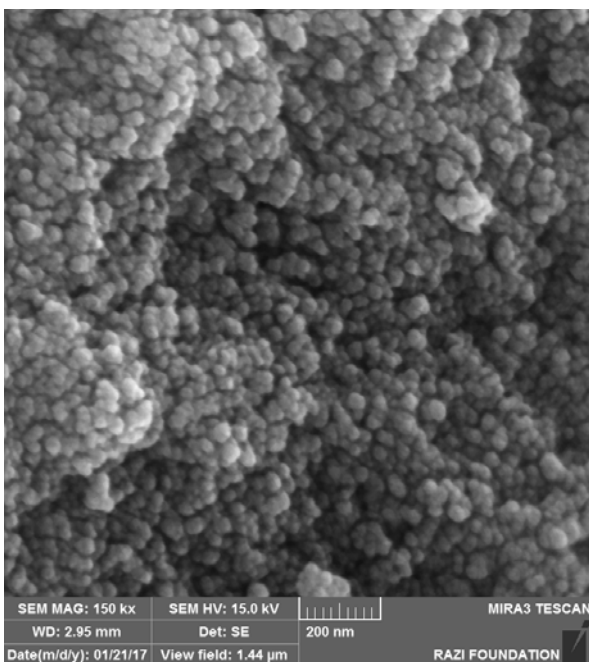
شکل ۳، تصویر FESEM مربوط به نانوذرات MnO سنتز شده با نرخ حرارت‌دهی ۲ °C/min است. با توجه به تصاویر FESEM نانوذرات اکسید منگنز سنتز شده با نرخ حرارت‌دهی ۲ °C/min دارای مورفولوژی بیضوی می‌باشند و اندازه ذرات در محدوده‌ی ۱۵-۲۵ نانومتر است. نانوذرات سنتز شده تحت این شرایط از توزیع اندازه ذرات و مورفولوژی خوبی

کوتاه شدن مرحله‌ی جوانه‌زنی منجر به توزیع یکنواخت اندازه‌ی نانوذرات می‌شود [۲۲].

برای بررسی تأثیر سورفکتانت بر مورفولوژی و اندازه‌ی نانوذرات سنتز شده از اولئیک اسید (نمونه‌ی M2) و اولئیل آمین (M3) به عنوان سورفکتانت در سنتز نانوذرات اکسید منگنز استفاده شد.

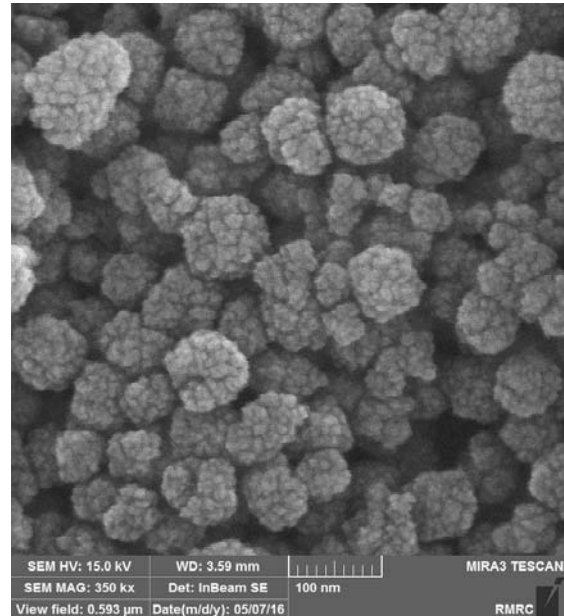
همان‌طور که گفته شد، اندازه بلورک برای نانوذرات با کد M2 برابر هفت نانومتر است و برای نانوذرات با کد M3 برابر ۱۱ نانومتر محاسبه شد. با توجه کردن به الگوی پراش هر دو نمونه‌ی M2 و M3 می‌توان مشاهده کرد که پهنای پیک‌های مربوط به نمونه‌ی M2 پهن‌تر است که نشان‌دهنده‌ی کوچک‌تر بودن اندازه بلورک نمونه‌ی سنتز شده با سورفکتانت اولئیک اسید است.

در شکل ۵ تصویر FESEM مربوط به نمونه‌های سنتز شده با کد M3 نشان داده شده است. با توجه به تصاویر FESEM، نانوذرات MnO سنتز شده با سورفکتانت اولئیل آمین مورفولوژی یکنواخت و کروی دارند و اندازه ذرات به‌دست آمده در محدوده‌ی ۱۵-۲۵ نانومتر است.



شکل ۵. تصویر FESEM نانوذرات اکسید منگنز سنتز شده با کد M3.

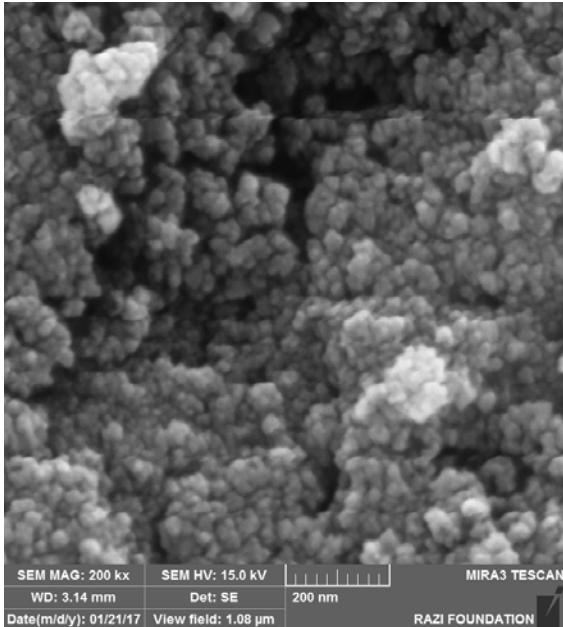
شد، جوانه‌ی تازه شکل‌گرفته شروع به رشد می‌کند و مصرف مونومر نسبت به تبدیل پیش‌ماده به مونومر با سرعت بیشتری اتفاق می‌افتد. در نتیجه، مونومرهای باقی‌مانده به‌عنوان منبعی برای رشد مداوم نانوذرات می‌شود و، اندازه‌ی نانوذرات افزایش می‌یابد و هم ذرات بیشتر کلوخه می‌شوند.



شکل ۴. تصویر FESEM نانوذرات اکسید منگنز سنتز شده با کد M2.

در اثر برخورد کلوخه‌ها به یکدیگر، آن‌ها به هم می‌چسبند و در اثر تمایل به کاهش انرژی سطحی، به تدریج فصل مشترک آن‌ها بیشتر می‌شود. پس از اتصال کلوخه‌های کوچک به یکدیگر، به دلیل بالا بودن عدد همسایگی در نقاط و فصل-مشترک‌های کلوخه‌ها، جوانه‌زنی و تبلور ذرات در این مناطق که از لحاظ انرژی پایدارترند، انجام می‌شود. در نتیجه نقاط برخوردی و مرزهای کلوخه‌ها به‌مرور زمان پر شده و در نهایت توده‌ی حاصل از برخورد کلوخه‌ها به شکل کروی که دارای کمترین نسبت سطح به حجم است، تبدیل می‌شود [۲۲]. در نرخ حرارت‌دهی بالا، سرعت تشکیل مونومر نسبت به جوانه‌زنی سریع‌تر است. تحت چنین شرایطی، مونومرهای موجود تقریباً فقط در جوانه‌زنی شرکت می‌کنند. سپس، با توجه به این‌که مونومرهای باقی‌مانده باید در میان تعداد زیادی مراکز رشد توزیع شود، اندازه‌ی نهایی نانوذرات به‌طور قابل‌توجهی کاهش می‌یابد. علاوه بر این، افزایش نرخ حرارت‌دهی یعنی

است که برای دی‌بنزیل اتر برابر ۲۹۸ درجه سانتی‌گراد و برای اکتادسن برابر ۳۱۵ درجه سانتی‌گراد است. بنابراین با افزایش دمای جوش حلال اندازه‌ی نانوذرات افزایش می‌یابد.



شکل ۶. تصویر FESEM نانوذرات اکسید منگنز سنتز شده با کد M4.

طبق نظریه‌ی لامر، انرژی فعال‌سازی فرآیند جوانه‌زنی بیشتر از انرژی فعال‌سازی فرآیند رشد است. مرحله‌ی جوانه‌زنی و رشد در دماهای متفاوتی صورت می‌گیرد و دمای مرحله‌ی جوانه‌زنی پایین‌تر از دمای مرحله‌ی رشد است. نرخ مرحله‌ی جوانه‌زنی برخلاف نرخ مرحله‌ی رشد نسبت به تغییرات دما حساس‌تر است. در صورتی که نرخ مرحله‌ی رشد اساساً به زمان واکنش بستگی دارد. حلال‌هایی با دمای جوش نزدیک به شروع مرحله‌ی جوانه‌زنی، برای جوانه‌زنی مناسب‌تر هستند؛ بنابراین نانوبلورهای با اندازه‌ی کوچک‌تر به دست می‌آید. از طرف دیگر، حلال‌هایی با نقطه‌جوش بالاتر نسبت به دمای شروع مرحله‌ی جوانه‌زنی، سبب افزایش فعالیت مرحله‌ی رشد می‌شوند. در نتیجه، اندازه‌ی نانوبلورها با افزایش نقطه‌جوش حلال افزایش می‌یابد [۲۳]. این نتایج را می‌توان به واکنش‌پذیری بالای کمپلکس‌های آلی-فلزی در حلال با نقطه جوش بالا ربط داد [۲۴].

با توجه به شکل ۴ و ۵، استفاده از اولئیل آمین به جای اولئیک اسید باعث افزایش اندازه و توزیع اندازه‌ی ذرات سنتز شده می‌شود.

با مقایسه‌ی تصویر FESEM برای نمونه‌های M2 و M3 می‌توان نتیجه گرفت که نوع سورفکتانت استفاده شده برای سنتز نانوذرات MnO بیشتر از مورفولوژی روی اندازه و توزیع اندازه‌ی نانوذرات تأثیر می‌گذارد. نتایج به دست آمده از آنالیز XRD و اندازه‌ی بلورک محاسبه شده برای نمونه‌های M2 و M3 تأییدکننده نتایج به دست آمده از FESEM است.

یکی از نکات کلیدی در سنتز نانوذرات، غلبه بر انرژی سطحی بالا و پایداری ترمودینامیکی نانوذرات است. در اغلب روش‌های سنتز، این کار توسط اضافه کردن سورفکتانت‌ها که قادر هستند به سطح بلور متصل شوند و با ایجاد ممانعت فضایی از تجمع و اکسیداسیون نانوذرات مقابله کنند. هرچقدر ممانعت فضایی که توسط سورفکتانت ایجاد می‌شود، بیشتر باشد، اندازه‌ی نانوذرات سنتز شده کوچک‌تر می‌شود [۱۴].

اکسیژن موجود در اولئیک اسید به دلیل الکترونگاتیوی بیشتر نسبت به نیتروژن موجود در اولئیل آمین تمایل بیشتری به پیوند با گروه‌های OH سطحی موجود روی نانوذرات اکسید منگنز داشته و در نتیجه، سرعت و احتمال پوشش سطح نانوذرات با اولئیک اسید بیشتر بوده و به تبع آن ممانعت فضایی بیشتر می‌شود. در نتیجه از رشد بیشتر نانوذرات اکسید منگنز جلوگیری می‌کند و نانوذرات با اندازه‌ی کوچک‌تر به دست می‌آید. دلیل دیگری که اولئیک اسید ممانعت فضایی بیشتر ایجاد می‌کند، احتمالاً به خاطر بزرگ‌تر بودن شعاع اتمی اکسیژن نسبت به نیتروژن در نقطه‌ی اتصال به سطح نانوذرات است.

برای بررسی تأثیر نوع حلال بر مورفولوژی و اندازه‌ی نانوذرات، از حلال اکتادسن به جای دی‌بنزیل اتر استفاده شد. در شکل ۶ تصویر FESEM نانوذرات سنتز شده با حلال اکتادسن را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، مورفولوژی نانوذرات سنتز شده کروی و اندازه‌ی ذرات در محدوده‌ی ۱۳-۲۰ نانومتر است. با مقایسه‌ی اندازه‌ی نانوذرات نمونه‌ی M4 با نمونه‌ی M2 استفاده از حلال اکتادسن به جای دی‌بنزیل اتر باعث افزایش اندازه‌ی نانوذرات اکسید منگنز شده است. دلیل این موضوع مربوط به دمای جوش حلال‌های استفاده شده

- F. González-Caballero, Stability and magnetic characterization of oleate-covered magnetite ferrofluids in different nonpolar carriers, *J. Colloid Interface Sci.* 291 (2005) 144–151.
6. K. Yan, P. Li, H. Zhu, Y. Zhou, J. Ding, J. Shen, Z. Li, Z. Xu, P.K. Chu, Recent advances in multifunctional magnetic nanoparticles and applications to biomedical diagnosis and treatment, *RSC Adv.* 3 (2013) 10598.
  7. B.K. Mishra, B.S. Valaulikar, J.T. Kunjappu, C. Manohar, Influence of microemulsion structure on reaction rates, *J. Colloid Interface Sci.* 127 (1989) 373–376.
  8. V. Pillai, D.O. Shah, Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsions, *J. Magn. Magn. Mater.* 163 (1996) 243–248.
  9. G. Salas, R. Costo, M. d P. Morales, Synthesis of inorganic nanoparticles, *Front. Nanosci.* 4 (2012) 35–79.
  10. A. Aslani, A. Bazmandegan-shamili, K. Kaviani, Sonochemical synthesis, characterization and optical analysis of some metal oxide nanoparticles (MO-NP; M=Ni, Zn and Mn), *Phys. B Phys. Condens. Matter.* 405 (2010) 3972–3976.
  11. Y.K. Jung, J. Il Kim, J.-K. Lee, Thermal decomposition mechanism of single-molecule precursors forming metal sulfide nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2009) 178–184.
  12. S.P. Gubin, *Magnetic nanoparticles*, John Wiley & Sons, 2009.
  13. K. An, M. Park, J.H. Yu, H. Bin Na, N. Lee, J. Park, S.H. Choi, I.C. Song, W.K. Moon, T. Hyeon, Synthesis of uniformly sized manganese oxide nanocrystals with various sizes and shapes and characterization of their T 1 magnetic resonance relaxivity, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2012) 2148–2155.
  14. T.D. Schladt, T. Graf, W. Tremel, K. An, M. Park, J.H. Yu, H. Bin Na, N. Lee, J. Park, S.H. Choi, I.C. Song, W.K. Moon, T. Hyeon, Synthesis and characterization of monodisperse manganese oxide nanoparticles-evaluation of the nucleation and growth mechanism, *Eur. J. Inorg. Chem.* 21 (2009) 3183–3190.
  15. J. Park, E. Kang, C.J. Bae, J.G. Park, H.J. Noh, J.Y. Kim, J.H. Park, H.M. Park, T. Hyeon, Synthesis, characterization, and magnetic properties of uniform-sized MnO nanospheres and nanorods, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 13594–13598.
  16. F.J. Douglas, D. a MacLaren, F. Tuna, W.M. Holmes, C.C. Berry, M. Murrie, Formation of octapod MnO nanoparticles with enhanced magnetic properties through kinetically-controlled thermal decomposition of polynuclear manganese complexes., *Nanoscale.* 6 (2014) 172–6.
  17. W.S. Seo, H.H. Jo, K. Lee, B. Kim, S.J. Oh, J.T. Park, Size-dependent magnetic properties of colloidal Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and MnO nanoparticles, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 43 (2004) 1115–1117.
  18. O. Jankovský, D. Sedmidubský, P. Šimek, Z. Sofer, P. Ulbrich, V. Bartuněk, Synthesis of MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystal clusters by

در جدول ۲ خلاصه‌ی ویژگی‌های نانوذرات سنتز شده با شرایط مختلف آورده شده است. با توجه به اهمیت اندازه‌ی نانوذرات در این پژوهش و نتایج حاصل، نانوذرات اکسید منگنز با کد M2 به عنوان نمونه‌ی بهینه انتخاب شد.

جدول ۲. ویژگی‌های نانوذرات اکسید منگنز سنتز شده.

اندازه ذرات (nm)	اندازه بلورک (nm)	کد نمونه
$15 \leq d \leq 25$	۱۱	M1
$5 \leq d \leq 10$	۷	M2
$15 \leq d \leq 25$	۱۱	M3
$13 \leq d \leq 20$	۱۰	M4

#### ۴- نتیجه‌گیری

نانوذرات اکسید منگنز با موفقیت با استفاده از روش تجزیه حرارتی سنتز شدند. نتایج نشان داد که نرخ حرارت‌دهی بالا، سورفکتانت با ممانعت فضایی بیشتر و حلال با دمای جوش پایین منجر به سنتز نانوذرات با اندازه کوچکتر، توزیع اندازه و مورفولوژی یکنواخت می‌شود.

#### مراجع

1. M. Mu, W. Tremel, H. Frey, Catechol-Initiated Polyethers: Multifunctional Hydrophilic Ligands for PEGylation and Functionalization of Metal Oxide Nanoparticles, (2013).
2. K.M. Nam, Y. Kim, Y. Jo, S.M. Lee, B.G. Kim, R. Choi, S. Choi, H. Song, J.T. Park, New Crystal Structure: Synthesis and Characterization of Hexagonal Wurtzite MnO, (2012) 12–15.
3. N. Chen, C. Shao, Y. Qu, S. Li, W. Gu, T. Zheng, L. Ye, C. Yu, Folic Acid-Conjugated MnO Nanoparticles as a T 1 Contrast Agent for Magnetic Resonance Imaging of Tiny Brain Gliomas, (2014).
4. A. Esmaeilnejad, P. Mahmoudi, A. Zamanian, M. Mozafari, Synthesis of titanium oxide nanotubes and their decoration by MnO nanoparticles for biomedical applications, *Ceram. Int.* (2019).
5. M.T. López-López, J.D.G. Durán, A. V. Delgado



- thermal decomposition of manganese glycerolate, *Ceram. Int.* 41 (2014) 595–601.
19. G.W. Brudvig, M.F. Bennewitz, T.L. Lobo, M.K. Nkansah, Biocompatible and pH sensitive PLGA encapsulated MnO nanocrystals for molecular and cellular MRI 1, 867 (2011) 52519.
  20. E. Saputra, S. Muhammad, H. Sun, H. Ang, M.O. Tadé, S. Wang, *Applied Catalysis B: Environmental* Manganese oxides at different oxidation states for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for phenol degradation in aqueous solutions, "*Applied Catal. B, Environ.* 142–143 (2013) 729–735.
  21. B.F. Jiao, A. Harrison, A.H. Hill, P.G. Bruce, Mesoporous Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with Crystalline Walls, (2007) 4063–4066.
  22. J. Van Embden, A.S.R. Chesman, J.J. Jasieniak, The heat-up synthesis of colloidal nanocrystals, *Chem. Mater.* 27 (2015) 2246–2285.
  23. C. Nanoscale, P. Panissod, B.P. Pichon, G. Pourroy, D. Guillon, B. Donnio, Nanoscale Size-dependent properties of magnetic iron oxide nanocrystals, (2011) 225–232.
  24. J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, T. Hyeon, Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals, *Nat. Mater.* 3 (2004) 891–895.