

سنتز نانوذرات منگنز اکسید با استفاده از روش تجزیه حرارتی

مهدی آرین^۱، سلمان طاهری^{۲*}، علی زمانیان^{۱*}، اکبر اسماعیل نژاد^۱

^۱گروه زیست‌مواد، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین دشت، البرز، ایران

^۲پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۱۰/۲۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۲/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۲/۳۰

چکیده خصوصیات منحصر به فرد نانوذرات منگنز اکسید شامل خواص کاتالیستی، مغناطیسی و شیمیایی، به شدت تحت تأثیر اندازه ذرات قرار می‌گیرد. در این پژوهش، از روش تجزیه حرارتی، برای تولید نانوذرات منگنز (II) اکسید، با توزیع اندازه ذرات یکنواخت، به عنوان روشی آسان، با تکرار پذیری و راندمان بالا، استفاده شد. با بررسی و کنترل شرایط واکنش که شامل پیش ماده، حلال، نوع سورفکتانت و نرخ افزایش دما است، روشی تکرار پذیر و قابل کنترل، برای سنتز نانوذرات منگنز (II) اکسید ارائه شد. از دو نوع پیش ماده منگنز (II) استیل استونات و منگنز (II) اولئات، استفاده شد. سنتز منگنز (II) اولئات، با استفاده از واکنش منگنز (II) کلرید با اولئیک اسید، انجام شد. نقش دی بنزیل تر و ۱-اکتادسن نیز، به عنوان حلال واکنش، مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل از الگوی پراش اشعه ایکس، تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و میکروسکوپ الکترونی عبوری، نشان دهنده سنتز موفق نانوذرات منگنز (II) اکسید با ابعاد حدود ده نانومتر بود. بر اساس آنالیزهای انجام شده، نانوذرات منگنز اکسید با عدد اکسایش دو سنتز شدند و اثری از وجود منگنز با عدد اکسایش سه و دیگر حالت‌های اکسایش، مشاهده نشد.

کلمات کلیدی: سنتز نانوذرات، تجزیه حرارتی، نانوذرات منگنز اکسید، نانوذرات اکسیدهای فلزی.

Synthesis of Manganese Oxide Nanoparticles Using Thermal Decomposition Method

Mahdi Arian¹, Salman Taheri^{2*}, Ali Zamanian^{1*}, Akbar Esmaeilnejad¹

¹ Biomaterials Research Group, Department of Nano-Technology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, MeshkinDasht, Alborz, Iran

² Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran (CCERCI), P. O. Box: 14335-186, Tehran, Tehran, Iran

Abstract The unique properties of manganese oxide nanoparticles, including catalytic, magnetic, and chemical properties are strongly influenced by the particle size. In this research, the thermal decomposition method for the production of manganese (II) oxide nanoparticles with uniform particle size distribution, high reproducibility, simple method, and high efficiency has been used. The repeatable and controllable method for the synthesis of manganese (II) oxide nanoparticles is provided by checking and controlling the reaction conditions, including precursor, solvent, and type of surfactant, and rate of temperature rise. Also, two types of precursors including manganese (II) acetylacetonate and manganese (II) oleate have been used. Manganese (II) oleate synthesis was carried out using a reaction of manganese (II) chloride with oleic acid. The effect of dibenzyl ether and 1-octadecene has been studied as a reaction solvent. The results of the X-ray diffraction pattern, field emission scanning electron microscopic imaging, and transmission electron microscopy confirm that manganese (II) oxide nanoparticles have been successfully synthesized with a size of about 10 nm. According to the analysis, manganese oxide nanoparticles were synthesized with oxidation numbers (II) and no other oxidation number was observed.

Keywords: Nanoparticle Synthesis, Thermal Decomposition Method, Manganese Oxide Nanoparticles, Metal Oxide Nanoparticles.

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ۱- ایران، البرز، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، گروه زیست‌مواد، تلفن: ۰۲۶-۳۶۲۸۰۰۴۰، دورنگار:

۰۲۶-۳۶۲۰۱۸۸۸

۲- ایران، تهران، تهران، کیلومتر هفده اتوبان تهران-کرج، بلوار پژوهش، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تلفن: - دورنگار:

پیام نگار: a-zamanian@merc.ac.ir, taheri@ccerci.ac.ir

۱- مقدمه

ابتدا منگنز اولئات، از واکنش منگنز کلرید با اولئیک اسید، تهیه و از تجزیه حرارتی آن در یک حلال آلی، نانوذرات تولید شد [۱۶]. برای جداسازی نانوذرات، شستشو با حلال هگزان، انجام و با اضافه کردن استون یا متانول، رسوب نانوذرات، تشکیل شد. سپس، با انجام سانتریفوژ، جداسازی نانوذرات، تکمیل شد. توزیع اندازه نانوذرات، بسیار باریک و نشان‌دهنده تمایز مراحل هسته‌زایی و رشد بود.

از طرف دیگر، اندازه نانوذرات، با تنظیم زمان واکنش، دمای واکنش، حلال و سرعت گرمایش، قابل کنترل است [۱۷]، [۱۸]. نانوذرات بلوری سنتز شده در این روش، در مجاورت هوا پایدار هستند و اکسایش Mn^{2+} به Mn^{3+} مشاهده نمی‌شود. پیش‌ماده اولیه مورد استفاده، کمپلکس‌های مختلفی از منگنز، مانند کربونیل، استیل‌استونات، فرمات، استات و اولئات در حلال تری‌اکتیل‌آمین هستند. اولئیک‌اسید، به‌عنوان پایدارکننده و سورفکتانت، برای کنترل هسته‌زایی و رشد، استفاده شد. این مطالعه، نشان داد که با افزایش دما، زمان واکنش و طول زنجیره‌کربنی حلال، اندازه نانوذرات افزایش می‌یابد.

نتایج مطالعه سنتز و خواص مغناطیسی نانوذرات کروی و میله‌ای MnO [۱۹]، نشان داد که در صورت استفاده از دو نوع سورفکتانت با توانایی پایدارسازی متفاوت، نانوذرات میله‌ای در شرایط کنترل سرعتی، یعنی تجزیه حرارتی سریع در دمای بالا تولید می‌شود. بنابراین، تولید نانوذرات کروی در شرایط کنترل ترمودینامیکی، یعنی تجزیه حرارتی کند، در زمان طولانی‌تر اتفاق می‌افتد.

بررسی‌ها نشان می‌دهد که نانوذرات MnO از تجزیه حرارتی منگنز استیل‌استونات، در حلال بنزین‌اتر و در حضور اولئیک‌اسید، در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس و در محیط گاز نیتروژن تهیه می‌شود [۲۰].

در سال ۲۰۰۴، روشی ارزان و غیرسمی، برای سنتز نانو بلور اکسیدهای فلزات واسطه در مقیاس بزرگ، ارائه شد [۲۱]. با این روش سنتز، دستیابی به مقدار چهل گرم نانو بلور، بدون نیاز به مرحله دانه‌بندی، امکان‌پذیر است. در این روش، استفاده از ترکیبات گران‌قیمت و سمی کربونیل نیز، حذف شده است. شناسایی نانوذرات توسط تصویربرداری TEM و پراش پرتو X (XRD) انجام شد. تصویر برداری TEM در دمای ۳۱۰ درجه سلسیوس، نشان داد که هیچ‌گونه نانوذره‌ای تولید نشده است؛

خواص فیزیکی و شیمیایی نانوذرات و به ویژه نانوذرات اکسیدهای فلزی، به شدت تحت تأثیر شکل و اندازه ذرات است. منگنز اکسید، ماده‌ای ارزان قیمت است که کاربرد گسترده‌ای در زمینه‌های کاتالیستی، تصویربرداری پزشکی، پیل‌های سوختی و باتری‌های لیتیومی دارد [۶-۱]. ورود به قلمرو نانوذرات، باعث تغییرات مهمی در خواص مغناطیسی نانوذرات منگنز اکسید می‌شود [۷]. با این‌که این ماده، در حالت توده‌ای، آنتی فرومغناطیس است [۸، ۹] اما نانوذرات منگنز (II) اکسید، خاصیت فرومغناطیسی از خود نشان می‌دهند و این خاصیت مغناطیسی، تا حد زیادی، به اندازه نانوذرات، وابسته است [۱۰].

اندازه نانوذرات مغناطیسی^۱ و نیز تک توزیعی بودن نانوذرات، در کارایی بهتر این ذرات در کاربردهای پزشکی، نقش به‌سزایی دارد [۴، ۱۱، ۱۲]. برای سنتز نانوذرات اکسید-های فلزی مانند منگنز (III) اکسید که کاربردهای متنوعی در زمینه‌های صنعتی و زیست‌شناختی دارند، از روش تجزیه حرارتی استفاده می‌شود. زیرا روش‌های معمولی سنتز، نظیر هیدروترمال، نانوذراتی تولید می‌کنند که منحنی توزیع دانه‌بندی پهن و نیز پایداری کلوئیدی پایینی دارند. حساسیت منگنز (II) اکسید نسبت به اکسایش سطحی و ایجاد نانوذرات منگنز (III) اکسید در حین واکنش نیز، مشکل دیگری است که در روش هیدروترمال، مشاهده می‌شود.

بر اساس مدل لامر^۲، در روش تجزیه حرارتی، تفکیک مرحله هسته‌زایی و رشد، برای رسیدن به منحنی توزیع باریک نانوذرات، ضروری است [۱۳، ۱۴]. روش قدیمی‌تر مورد استفاده، تزریق داغ^۳ بود که پیش‌ماده سرد، به درون حلال داغ تزریق می‌شد [۱۵] و افزایش سریع غلظت، منجر به هسته‌زایی کوتاه می‌شد. در روش دیگری به‌نام تک طرف^۴، تمامی اجزاء، به‌طور هم‌زمان، برای سنتز نانوذرات تک توزیع^۵، حرارت داده می‌شدند. در مطالعه سازوکار هسته‌زایی و رشد نانوذرات MnO با تجزیه حرارتی منگنز اولئات در یک حلال غیر قطبی،

¹ Magnetic Nano Particles

² La Mer

³ Hot Injection

⁴ One-Pot

⁵ Monodisperse

در حلال و طیف فروسرخ تبدیل فوریه^۴ نانوذرات نیز مطالعه شد.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه مصرفی

استون (کد ۱۰۰۰۱۴۲۵۱۱)، هگزان (کد ۱۰۴۳۷۴۱۰۰۰)، متانول (کد ۱۰۶۰۰۹۲۵۰۰)، اتانول (کد ۱۰۰۹۸۳۲۵۰۰)، کلروفرم (کد ۱۰۲۴۴۵۲۵۰۰)، سدیم هیدروکسید (کد ۱۰۶۶۲۱۰۰۰) و دی‌بنزیل‌اتر با خلوص ۹۸ درصد (کد ۸۰۱۵۲۲۰۱۰۰) با برند تجاری مرک^۵، منگنز(II) کلرید چهار آبه، منگنز (II) استیل‌استونات (کد ۲۴۵۷۶۳)، اکتادسن با خلوص ۹۰ درصد (کد ۱۰۱۶۶۴۲۳۴) با برند تجاری آلدريج^۶، اولئیک‌اسید با خلوص Extra Pure (کد ۰۰۰۴۲) و اولئیل‌آمین با برند تجاری سامچان^۷ (کد OVA۰۵)، تهیه شدند. تمامی مواد ذکر شده، بدون خالص‌سازی و به همان صورت که خریداری شدند، مورد استفاده قرار گرفتند. از گاز آرگون، با خلوص ۹۹/۹۹ درصد و گاز نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹ درصد، به‌عنوان محیط بی‌اثر، استفاده شد.

۲-۲- مواد و تجهیزات و دستگاه‌های آزمایشگاهی

آنالیز XRD، روی مقدار ۱۰۰ mg نانوذره منگنزاکسید و با دستگاه پراش‌سنج^۸ مدل pw 3710 X-ray شرکت فیلیپس با پرتو Cu-K α ($\lambda = 1.54442 \text{ \AA}$) و تصویربرداری FESEM نانوذرات، با میکروسکوپ (MIRA3-XMU (TESCAN) انجام شد. تصویربرداری TEM نیز، با میکروسکوپ مدل CM30 شرکت فیلیپس انجام شد؛ برای آماده‌سازی نمونه، مقداری از محلول کلئیدی نانوذرات، روی گرید مسی، با پوشش لایه کربنی قرار گرفت و حلال آن، در محیط خلأ، خارج شد. طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه، توسط طیف‌سنج مدل PerkinElmer Spectrum 65 FT-IR تهیه شد؛ برای آماده‌سازی نمونه‌ها، مقداری از نانوذرات با پتاسیم‌برمید، مخلوط و به صورت قرص، تهیه شد.

اما در دمای ۳۲۰ درجه سلسیوس، نانوذرات تک شکل با ابعاد ۸-۱۱ نانومتر و پس از گذشت ۳۰ دقیقه، نانوذرات تک توزیع ۱۲ نانومتری، تشکیل شد. سازوکار واکنش نشان داد که هسته‌زایی، در دمای ۲۴۰-۲۰۰ درجه سلسیوس و رشد، در دمای حدود ۳۰۰ درجه سلسیوس، رخ می‌دهد.

در پژوهشی دیگر، تأثیر شرایط سینتیکی و ترمودینامیکی واکنش، بر شکل و اندازه نانوذرات منگنزاکسید، بررسی شد [۲۲]. تجزیه حرارتی منگنز اولئات، در حلال هگزادسن، در دمای ۲۸۸ درجه سلسیوس، سبب ایجاد نانوذرات مکعبی ۱۶ نانومتری شد. با تغییر حلال، به اکتادسن، در دمای ۳۲۰ درجه سلسیوس، نانوذرات هشت وجهی با ابعاد ۲۶ نانومتری، تولید شد. استفاده از سورفکتانت‌های کربوکسیلیک اسید با زنجیر کربنی بلند، سبب ایجاد نانوذرات کروی شد. نتایج نشان داد که با طولانی‌تر شدن زنجیر کربنی کربوکسیلیک اسید، می‌توان نانوذرات کروی با اندازه کوچکتر (تا ۳ nm) تولید کرد. بنابراین، با کاهش اندازه نانوذره، عملکرد زیست‌شناختی نانوذرات، بهبود یافت.

هدف اصلی این پژوهش، دستیابی به روشی تکرارپذیر و آسان، برای تولید نانوذراتی با ابعاد حدود ۱۰ نانومتر است. در این پژوهش، برای سنتز نانوذره منگنزاکسید، از روش تجزیه حرارتی استفاده شد. دلیل این انتخاب، تولید نانوذراتی با توزیع دانه‌بندی باریک و تک توزیع است که در روش‌های دیگر، مانند هیدروترمال، مشاهده نمی‌شود. همچنین، تأثیر نوع پیش ماده اولیه، نوع حلال، نوع سورفکتانت و نرخ افزایش دما، بر شکل و اندازه نانوذرات بررسی شد. واکنش‌ها، تحت گاز بی اثر آرگون و یا نیتروژن، انجام شد. در نهایت، روشی که نانوذراتی با ابعاد کوچکتر و توزیع دانه‌بندی یکنواخت‌تری تولید کند، به‌عنوان روش اصلی سنتز پیشنهاد شد. نانوذرات منگنزاکسید تولید شده با استفاده از سانتریفوژ، جداسازی و برای شناسایی آنها، از پراش پرتو ایکس^۱، تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی عبوری^۲ و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۳ استفاده شد. نحوه پراکندگی نانوذرات

⁴ FT-IR

⁵ MERCK

⁶ ALDRICH

⁷ SAMCHUN

⁸ Diffractometer

¹ XRD

² TEM

³ FESEM

۲-۳- سنتز پیش‌ماده منگنز (II) اولئات

برای تهیه پیش‌ماده منگنز (II) اولئات، از روشی که در سطرهای پیشین ارائه شد، استفاده شد [۱۶].

مقدار ۲۰ mmol منگنز (II) کلرید چهار آبه (خلوص ۹۹ درصد)، با ۴۰ mmol اولئیک‌اسید و ۱۰۰ mL متانول، در یک بالن، ترکیب شد. مخلوطی از ۱/۶ g سدیم هیدروکسید حل شده در ۱۰۰ mL متانول، به مدت یک ساعت، آرام آرام، به مخلوط اولیه، اضافه شد. تغییر رنگ مخلوط، از صورتی کم رنگ به قرمز، نشانه تولید محصول بود. پس از اتمام واکنش، حلال اضافی متانول، با روتاری خارج شد. به مخلوط روغنی حاصل، ترکیبی از اتانول، آب و استون، اضافه شد. فاز آلی، در قیف جداکننده (دکانتور)، جداسازی شد و دوباره، حلال اضافی آن، با روتاری، تبخیر شد. مخلوط روغنی باقیمانده، به عنوان پیش‌ماده، برای مرحله تجزیه حرارتی، استفاده شد. مزیت این ترکیب به عنوان جایگزین استیل‌استونات، هزینه پایین‌تر آن بود.

۲-۴- سنتز نانوذرات منگنز اکسید با استفاده از روش تجزیه حرارتی

به دلیل ماهیت تجزیه حرارتی در دمای بالا (حدود ۳۰۰ درجه سلسیوس) و همچنین حساسیت نانوذرات منگنز اکسید نسبت به اکسید شدن، واکنش، تحت گاز بی‌اثر نیتروژن یا آرگون، با استفاده از شلنک‌لاین^۱، انجام شد. پیش‌ماده اولیه (۴ mmol)، به همراه سورفکتانت (۴ mL) و حلال (۴۰ mL)، درون بالن ته‌گرد ۲۵۰ میلی‌لیتر، قرار داده شد. از یک مگنت، جهت تهیه مخلوط، در حین واکنش، استفاده شد. در ابتدا، دما تا ۱۰۰ درجه سلسیوس، افزایش یافت و در این دما، به مدت یک ساعت، خلأ شد تا تمامی ناخالصی‌های فرار، اکسیژن و رطوبت، از محیط واکنش، خارج شوند. همزمان با قطع خلأ، گاز بی‌اثر، تزریق شد و دما، با نرخ حرارتی معین و ثابت، افزایش یافت. واکنش در دمای جوش حلال که حدود ۳۰۰ درجه سلسیوس بود، به مدت یک تا دو ساعت، رفلکس شد. تغییر رنگ مخلوط، به سبز و سپس تیره‌تر شدن رنگ آن، نشانه انجام واکنش بود. پس از اتمام واکنش و کاهش دما به دمای

اتاق، مقدار ۱۰۰ ml اتانول، به مخلوط واکنش، اضافه شد تا رشد نانوذرات، خاتمه یابد. برای جداسازی نانوذرات، از سانتریفوژ با شرایط ۴۰۰۰ دور در دقیقه، به مدت ۱۰ دقیقه، استفاده شد و سپس، سه بار شستشو با مخلوط اتانول/استون/هگزان، تکرار شد. نانوذرات جداسازی شده، پراکندگی خوبی در هگزان داشتند.

براساس نوع پیش‌ماده اولیه، شامل منگنز (II) استیل-استونات یا منگنز (II) اولئات، نوع حلال، شامل دی‌بنزیل‌اتر یا ۱-کتادسن، نوع سورفکتانت، شامل اولئیک‌اسید یا اولئیل‌آمین، نرخ افزایش دما، شامل سریع (20 °C/min) یا آرام (5 °C/min)، پنج آزمایش، طراحی و اجرا شد (جدول ۱). پیش‌ماده استیل‌استونات، به صورت تجاری، تهیه و پیش‌ماده اولئات، سنتز شد. با توجه به غیرقطبی بودن پیش‌ماده منگنز (II) اولئات، از اکتادسن که قطبیت کمتری نسبت به بنزیل‌اتر دارد، به عنوان حلال، استفاده شد؛ در حالی که برای پیش‌ماده استیل-استونات، حلال بنزیل‌اتر، بکار برده شد. بنزیل‌اتر، نقطه جوش پایین‌تر از اکتادسن دارد و نانوذراتی با ابعاد کوچکتر تولید می‌کند [۲۳-۲۵]. نرخ افزایش دمای سریع، سبب فراهم‌سازی شرایط سنتتیک و واکنش می‌شود؛ در حالی که نرخ افزایش دمای آهسته، شرایط ترمودینامیکی را فراهم می‌آورد. کربوکسیلیک-اسیدها، سورفکتانت‌های متداول استفاده شده در سنتز این نوع نانوذرات، اولئیک‌اسید بوده است. در برخی موارد، به سورفکتانت‌های دیگر، مانند اولئیل‌آمین نیز اشاره شده است. به‌طور کلی، برای سنتز نانوذرات کروی، استفاده از اولئیک‌اسیدها، پیشنهاد شده است [۲۲]. نوع گاز بی‌اثر مورد استفاده، از آرگون با خلوص ۹۹/۹۹ درصد، به نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد تغییر یافت. بررسی‌ها نشان می‌دهد در صورتی-که ناخالصی‌هایی مانند اکسیژن و رطوبت وجود نداشته باشد، تاثیر خاصی در نتیجه آزمایش‌ها ایجاد نمی‌شود. به همین علت، اکثر آزمایش‌های انجام شده، تحت گاز نیتروژن بوده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- پراش اشعه ایکس نانوذرات سنتز شده

الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نانوذرات سنتز شده در پنج آزمایش، در شکل ۱ نشان داده شده است. این الگوهای پراش، با الگوی پراش نمونه استاندارد، مقایسه شد. نتایج

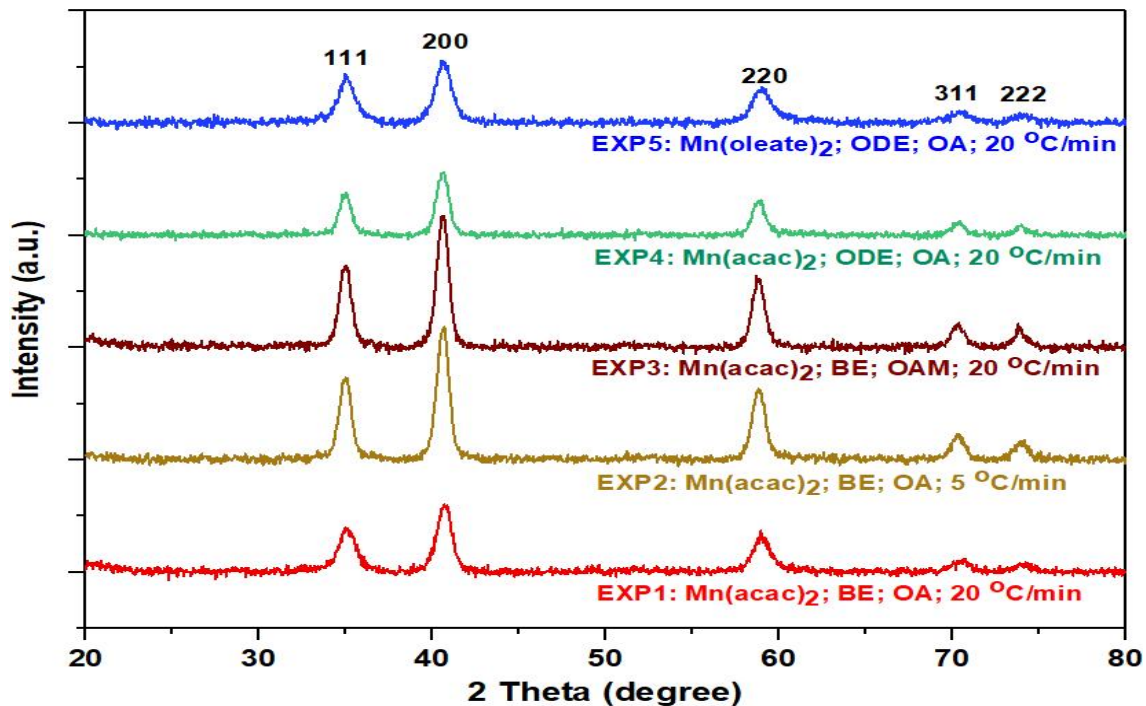
¹ Schlenk Line

منگنز، ۰۱-۰۷۸-۰۴۲۴ بود. بنابراین، با توجه به هدف اصلی مطالعه، تهیه نانوذرات منگنز (II) اکسید، محقق شد.

شناسایی فازی نشان داد که محصول تولیدی در همه واکنش‌ها، MnO است و ناخالصی‌های دیگری مانند MnO_2 یا Mn_3O_4 مشاهده نشد. شماره کارت مرجع JCPDS مربوط به اکسید

جدول ۱. طراحی آزمایش‌ها براساس نوع پیش‌ماده، حلال، سورفکتانت و نرخ افزایش دما.

نرخ افزایش دما ($^{\circ}C/min$)	سورفکتانت	حلال	پیش ماده	آزمایش
۲۰	اولئیک اسید	بنزیل اتر	منگنز (II) استیل استونات	۱
۵				۲
۲۰	اولئیل آمین	۳		
۲۰	اولئیک اسید	اکتادسن	۴	
۲۰	اولئیک اسید	اکتادسن	منگنز (II) اولئات	۵



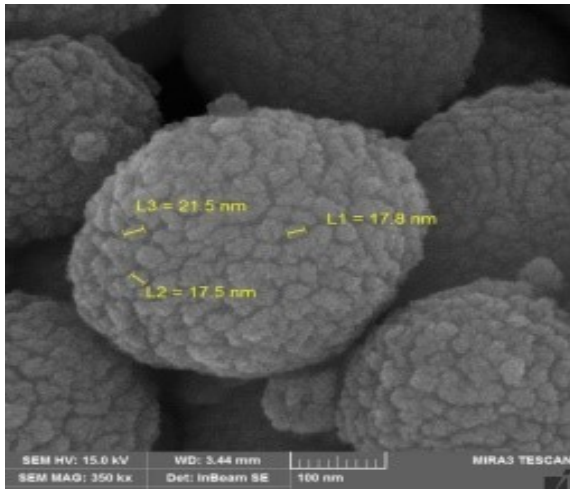
شکل ۱. مقایسه پراش اشعه ایکس (XRD) نانوذرات منگنز (II) اکسید در پنج آزمایش تحت شرایط متفاوت پیش‌ماده، حلال، سورفکتانت و نرخ افزایش دما (BE: بنزیل اتر، ODE: اکتادسن، OA: اولئیک اسید و OAM: اولئیل آمین).

و ۷)، نانوذراتی با ابعاد حدود ۱۰ نانومتر تولید شده‌اند. با تغییر نرخ افزایش دما از ۲۰ به ۵ درجه سلسیوس در دقیقه در آزمایش دوم، آگلومره‌هایی منظم به ابعاد ۲۰۰-۳۰۰ نانومتر از نانوذرات تولید شدند و اندازه هر ذره هم حدود ۲۰ نانومتر بود (شکل‌های ۳ و ۸). با توجه به رشد ذرات و تشکیل آگلومره، آزمایش دوم، نتیجه مثبتی به همراه نداشت. بر این اساس، نرخ افزایش دما در بقیه آزمایش‌ها، ۲۰ درجه سلسیوس در دقیقه (شرایط سینتیکی) ثابت نگه‌داشته شد و از انجام آزمایش‌هایی

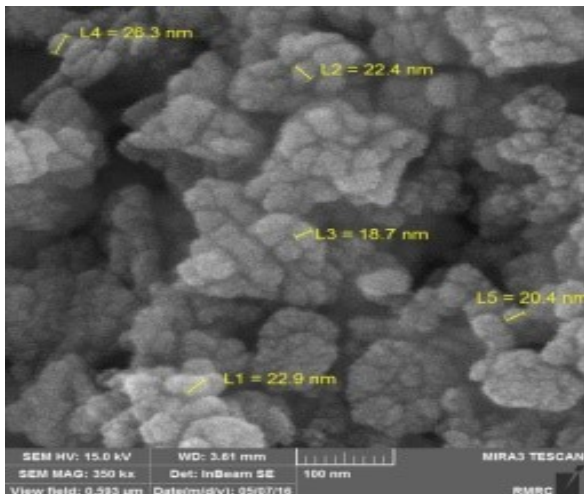
۳-۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

نانوذرات سنتز شده

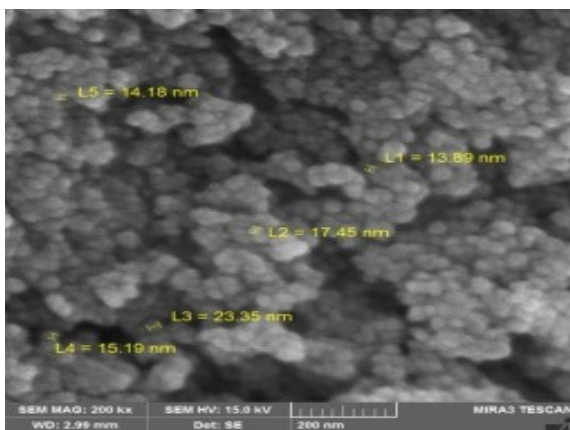
از تصویر برداری FESEM در شکل‌های ۲ تا ۶ استفاده شده است تا مشخص شود که در کدام واکنش، نانوذراتی با ابعاد کوچکتر تولید شده است. همانطور که در تصاویر مشاهده می‌شود، در آزمایش شماره یک، توزیع اندازه ذرات، یکسان و حدود ۱۰ نانومتر بوده است. بررسی‌های FESEM و TEM نانوذرات سنتز شده نشان داد که در آزمایش اول (شکل‌های ۲



شکل ۳. FESEM نانوذرات سنتز شده در آزمایش شماره ۲ (پیش- ماده: منگنز (II) استیل استونات؛ حلال: بنزیل اتر؛ سورفکتانت: اولئیک اسید؛ نرخ افزایش دما: ۵ °C/min) با بزرگنمایی ۳۵۰ kx.



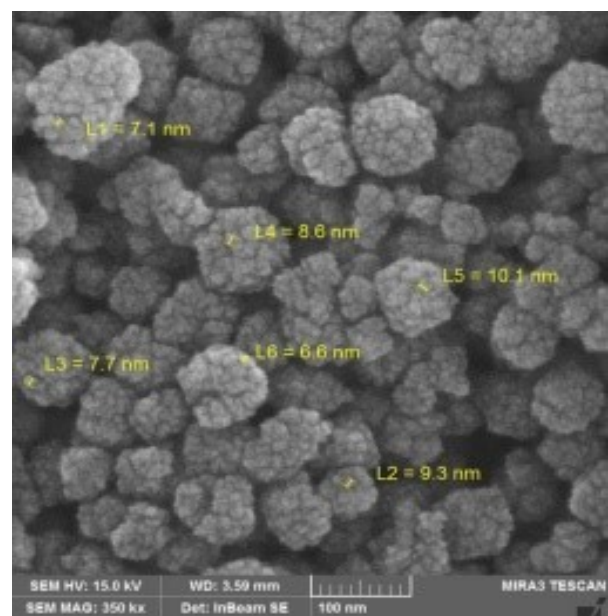
شکل ۴. FESEM نانوذرات سنتز شده در آزمایش شماره ۳ (پیش- ماده: منگنز (II) استیل استونات؛ حلال: بنزیل اتر؛ سورفکتانت: اولئیل- آمین؛ نرخ افزایش دما: ۲۰ °C/min) با بزرگنمایی ۳۵۰ kx.



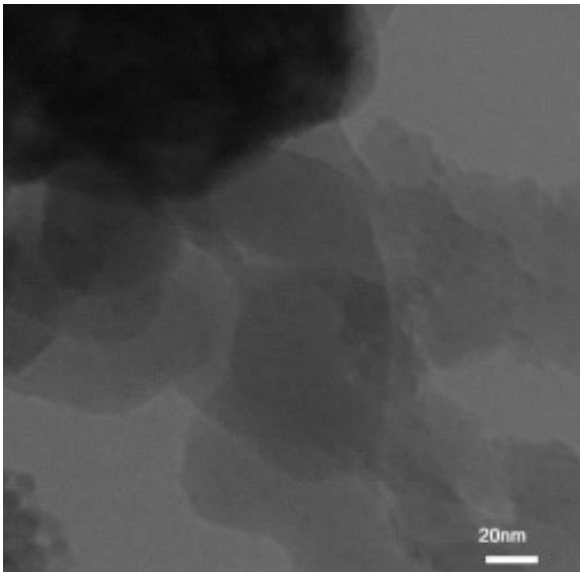
شکل ۵. FESEM نانوذرات سنتز شده در آزمایش شماره ۴ (پیش- ماده: منگنز (II) استیل استونات؛ حلال: اکتادسن؛ سورفکتانت: اولئیک اسید؛ نرخ افزایش دما: ۲۰ °C/min) با بزرگنمایی ۳۵۰ kx.

با نرخ افزایش دمای ۵ درجه سلسیوس در دقیقه (شرایط ترمودینامیکی)، صرف نظر شد؛ زیرا هدف، تولید نانوذراتی با ابعاد کوچک تر بود.

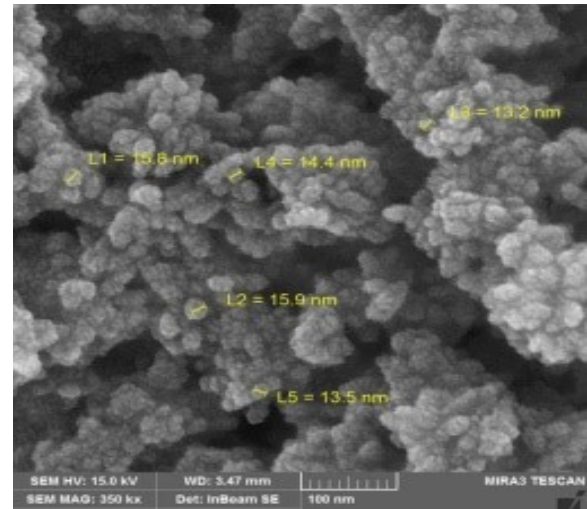
سورفکتانت در آزمایش سوم، نسبت به آزمایش اول، از اولئیک اسید به اولئیل آمین تغییر یافت. این تغییر، اثر مثبتی بر اندازه نانوذرات نداشت و باعث افزایش اندازه تا حدود ۲۵ نانومتر شد (شکل ۴ و ۹). در واقع رشد نانوذره در حضور اولئیل آمین، بیشتر و یا سریع تر رخ داده بود. به همین دلیل، سورفکتانت مورد استفاده، اولئیک اسید انتخاب شد. حلال در آزمایش چهارم، نسبت به آزمایش اول، از بنزیل اتر به اکتادسن تغییر یافت. همانطور که در شکل ۵ مشاهده می شود، اندازه ذرات به حدود ۱۵ تا ۲۰ نانومتر افزایش یافته است که به دلیل نقطه جوش بالاتر اکتادسن (۳۱۵ درجه سلسیوس) نسبت به بنزیل اتر (۲۸۹ درجه سلسیوس) بود. به طور کلی، با افزایش نقطه جوش حلال، اندازه نانوذرات تولید شده افزایش می یابد و به همین دلیل، حلال مناسب، بنزیل اتر انتخاب شد. برای بررسی اثر نوع پیش ماده، آزمایش پنجم طراحی و اجرا شد. مقداری افزایش در اندازه نانوذرات نسبت به آزمایش شماره ۱ اتفاق افتاد (شکل ۶). با توجه به آزمایش های انجام شده و تحلیل نتایج حاصل از آنها، آزمایش شماره ۱، ایده آل ترین شرایط انجام واکنش تجزیه حرارتی بود.



شکل ۶. FESEM نانوذرات سنتز شده در آزمایش شماره ۱ (پیش- ماده: منگنز (II) استیل استونات؛ حلال: بنزیل اتر؛ سورفکتانت: اولئیک اسید؛ نرخ افزایش دما: ۲۰ °C/min) با بزرگنمایی ۳۵۰ kx.



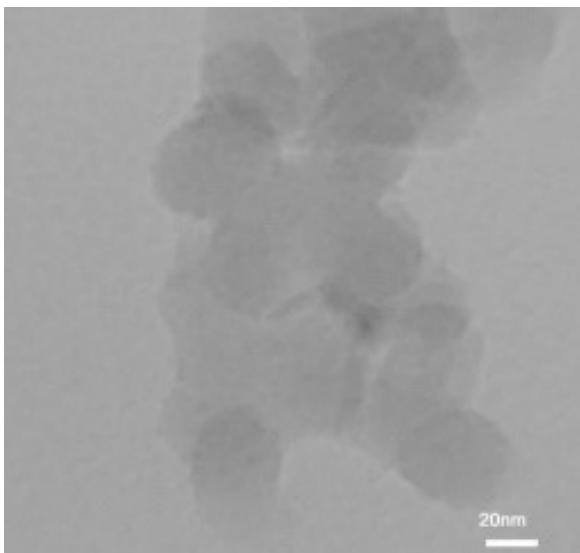
شکل ۸. TEM نانوذرات سنتز شده در آزمایش شماره ۲ (پیش ماده: منگنز (II) استیل استونات؛ حلال: بنزیل اتر؛ سورفکتانت: اولئیک اسید، نرخ افزایش دما: ۵ °C/min).



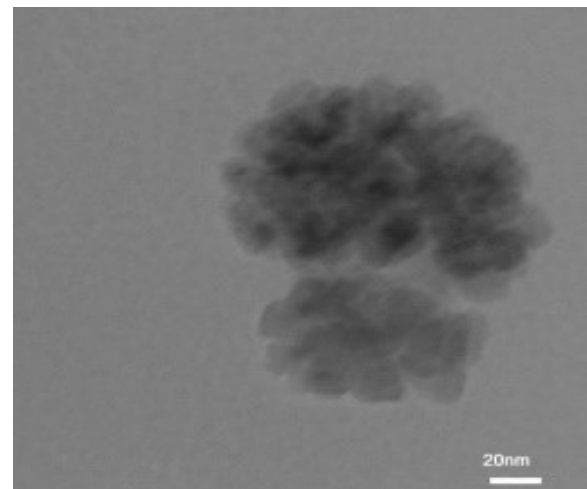
شکل ۶. FESEM نانوذرات سنتز شده در آزمایش شماره ۵ (پیش- ماده: منگنز (II) اولئات؛ حلال: اکتادسن؛ سورفکتانت: اولئیک اسید؛ نرخ افزایش دما: ۲۰ °C/min) با بزرگنمایی ۳۵۰ kx.

۳-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات سنتز شده

تصاویر TEM نانوذرات حاصل از آزمایش‌های ۱ تا ۳ در شکل‌های ۷ تا ۹ ارائه شده است. این تصاویر، در حالت پودری از نانوذرات گرفته شده‌اند. نانوذرات به دلیل انرژی سطحی بالا، در هنگام خشک شدن، به صورت آگلومره در آمده‌است. همانطور که در تصاویر نمایان است، نانوذرات سنتز شده در آزمایش اول، به لحاظ اندازه ذرات و توزیع دانه‌بندی، بهترین شرایط را دارند.



شکل ۹. TEM نانوذرات سنتز شده در آزمایش شماره ۳ (پیش ماده: منگنز (II) استیل استونات؛ حلال: بنزیل اتر؛ سورفکتانت: اولئیل آمین؛ نرخ افزایش دما: ۲۰ °C/min).



شکل ۷. TEM نانوذرات سنتز شده در آزمایش شماره ۱ (پیش ماده: منگنز (II) استیل استونات؛ حلال: بنزیل اتر؛ سورفکتانت: اولئیک اسید؛ نرخ افزایش دما: ۲۰ °C/min).

۳-۴- پراکندگی نانوذرات منگنز اکسید در حلال

نحوه پراکندگی نانوذرات تولید شده در محیط‌های آبی و آلی، در شکل ۱۰، نشان داده شده است. تصویر نشان می‌دهد که به دلیل پوشش سطحی اولئیک اسید، نانوذرات تولید شده، خاصیت آب‌گریزی^۱ و پراکندگی بالایی در حلال‌های آلی دارند.

^۱ Hydrophobic

۴- نتیجه گیری

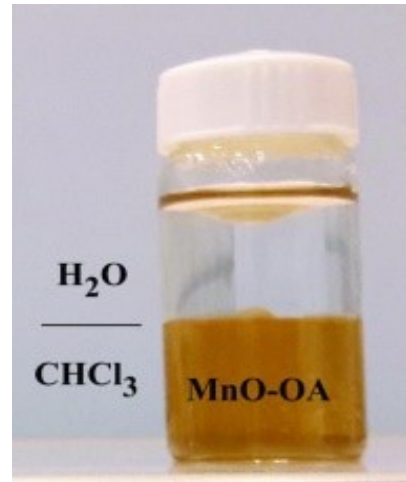
در این مطالعه، با کمک طراحی و انجام مجموعه‌ای از آزمایش‌ها، تأثیر استفاده از پیش‌ماده‌های مختلف مورد استفاده، سورفکتانت، حلال و نرخ افزایش دما در سنتز نانوذرات منگنز (II) اکسید با استفاده از روش تجزیه حرارتی، بررسی شد. سپس، روشی بهینه و تکرارپذیر برای سنتز نانوذراتی با ابعاد حدود ۱۰ نانومتر که قابلیت کنترل دانه‌بندی نانوذرات را داشته باشد، ارائه شد. نتایج نشان داد که برای سنتز نانوذرات کروی، باید از کربوکسیلیک اسیدهای با طول زنجیر بلند، به دلیل خاصیت آب‌گریزی بیشتر استفاده شود. اندازه نانوذرات، با افزایش نقطه جوش حلال، بزرگتر شد. همچنین، نتایج بهینه‌سازی سرعت افزایش دما، نشان داد که نرخ افزایش دمای سریع برای تولید نانوذراتی با ابعاد کوچکتر، مناسب‌تر است. زیرا باعث آگلومره شدن و افزایش کمتر اندازه ذرات می‌شود. با تجزیه حرارتی منگنز (II) استیل استونات در حضور اولئیک-اسید در حلال بنزیل‌اتر و با نرخ افزایش دما سریع، سنتز نانوذرات منگنز (II) اکسید (۱۰nm) با موفقیت انجام گرفت. بر طبق تحلیل‌های انجام شده، نانوذرات منگنز اکسید با عدد اکسایش دو سنتز می‌شود و اثری از وجود منگنز با عدد اکسایش سه مشاهده نشد. به دلیل پوشش سطحی نانوذرات با اولئیک‌اسید، این نانوذرات، پراکندگی بالایی در حلال‌های غیرقطبی نشان داد.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان لازم می‌دانند از پژوهشگاه مواد و انرژی و همچنین پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران در خصوص همکاری و حمایت از انجام این پژوهش، قدرانی و تشکر نمایند.

مراجع

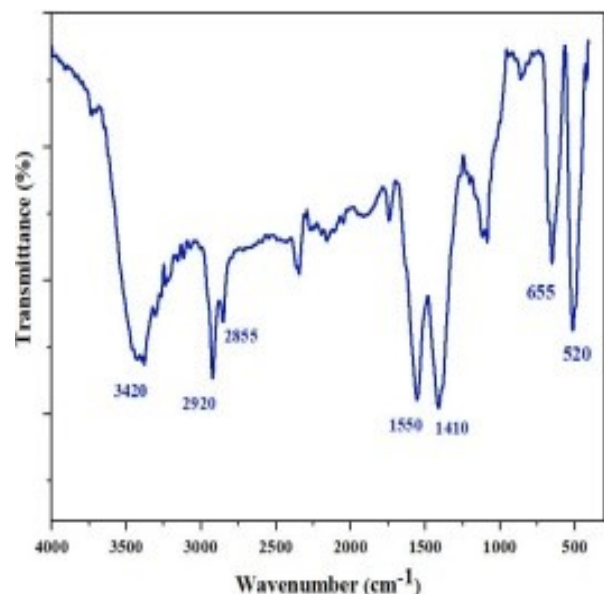
1. Wei Hsu, B. Y., Kirby, G., Tan, A., Alexander M., Seifalian, A. M., Li, X., Wang, J., "Relaxivity and toxicological properties of manganese oxide nanoparticles for MRI applications", *RSC Advances*, Vol. 6, No. 51, (2016), 45462-45474. <https://doi.org/10.1039/C6RA04421B>
2. Najafpour, M. M., Holyńska, M., Salimi, S., "Applications of the "nano to bulk" Mn oxides: Mn oxide as a Swiss army knife", *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 285, (2015), 65-75. <https://doi.org/10.1021/cm200414c>



شکل ۱. نحوه پراکندگی نانوذرات منگنز اکسید در محیط‌های آبی و آلی.

۳-۵- طیف فروسرخ تبدیل فوریه نانوذرات

در طیف فروسرخ تبدیل فوریه نانوذرات سنتز شده (شکل ۱۱)، دو پیک در محدوده طول موج ۱۶۱۰ و ۱۵۵۰ مربوط به گروه کربوکسیلات اولئیک‌اسید هستند که حضور آنها، نشان دهنده اتصال اولئیک‌اسید به سطح نانوذره است [۲۶]. پیک‌های مربوط به باند کششی متقارن و نامتقارن در طول موج‌های محدوده ۲۸۵۲ و ۲۹۲۰ نیز، CH_2 های اولئیک‌اسید هستند. پیک محدوده ۳۴۲۰، مربوط به گروه هیدروکسیل (OH) اولئیک‌اسید است. همچنین، دو پیک در طول موج‌های ۵۲۰ و ۶۵۵، به پیوند (Mn-O) نسبت داده می‌شوند [۱۴، ۲۷].



شکل ۲. طیف فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) نانوذرات منگنز-اکسید.

- oxide nanocrystals", *CrystEngComm*, Vol. 11, No. 6, (2009), 1128-1132. <https://doi.org/10.1039/b901603c>
16. Schladt, T. D., Graf, T., Tremel, W., "Synthesis and characterization of monodisperse manganese oxide nanoparticles-evaluation of the nucleation and growth mechanism", *Chemistry of Materials*, Vol. 21, No. 14, (2009), 3183-3190. <https://doi.org/10.1021/cm900663t>
 17. Sun, S., Zeng, H., "Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 124, No. 28, (2002), 8204-8205. <https://doi.org/10.1021/ja026501x>
 18. Jana, N. R., Chen, Y., Peng, X., "Size- and shape-controlled magnetic (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) oxide nanocrystals via a simple and general approach", *Chemistry of Materials*, Vol. 16, No. 20, (2004), 3931-3935. <https://doi.org/10.1021/cm049221k>
 19. Park, J., Kang, E., Bae, C. J., Park, J. G., Noh, H. J., Kim, J. Y., Park, J. H., Park, H. M., Hyeon, T., "Synthesis, characterization, and magnetic properties of uniform-sized MnO nanospheres and nanorods", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 108, No. 36, (2004), 13594-13598. <https://doi.org/10.1021/jp048229e>
 20. Yin, M., O'Brien, S., "Synthesis of monodisperse nanocrystals of manganese oxides", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 125, No. 34, (2003), 10180-10181. <https://doi.org/10.1021/ja0362656>
 21. Park, J., An, K., Hwang, Y., Park, J. G., Noh, H. J., Kim, J. Y., Park, J. H., Hwang, N. M., Hyeon, T., "Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals", *Nature Materials*, Vol. 3, No. 12, (2004), 891-895. <https://doi.org/10.1038/nmat1251>
 22. An, K., Park, M., Yu, J. H., Na, H. B., Lee, N., Park, J., Choi, S. H., Song, I. C., Moon, W. K., Hyeon, T., "Synthesis of uniformly sized manganese oxide nanocrystals with various sizes and shapes and characterization of their T₁ magnetic resonance relaxivity", *European Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 12, (2012), 2148-2155. <https://doi.org/10.1002/ejic.201101193>
 23. Schladt, T. D., Schneider, K., Shukoor, M. I., Natalio, F., Bauer, H., Tahir, M. N., Weber, S., Schreiber, L. M., Schröder, H. C., Müllerb, W. E. G., Tremel, W., "Highly soluble multifunctional MnO nanoparticles for simultaneous optical and MRI imaging and cancer treatment using photodynamic therapy", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 20, No. 38, (2010), 8297-8304. <https://doi.org/10.1039/C0JM01465F>
 24. Bennewitz, M. F., Lobo, T. L., Nkansah, M. K., Ulas, G., Brudvig, G. W., Shapiro, E. M., "Biocompatible and pH-sensitive PLGA encapsulated MnO nanocrystals for molecular and cellular MRI", *ACS Nano*, Vol. 5, No. 5, (2011), 3438-3446. <https://doi.org/10.1021/nn1019779>
 25. Chen, N., Shao, C., Qu, Y., Li, S., Gu, W., Zheng, T., Ye, L., Yu, C., "Folic acid-conjugated MnO nanoparticles as a T₁ contrast agent for magnetic resonance imaging of tiny brain gliomas", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 22, No. 6, (2014), 19850-19857. <https://doi.org/10.1021/am505223t>
 26. Krimm, S., "The infrared spectra of complex molecules", *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, Vol. 14, No. 2, (1976), 121-121. <https://doi.org/10.1002/pol.1976.130140217>
 27. Zhang, Z., Zhong, X., Liu, S., Li, D., Han, M., "Aminolysis route to monodisperse titania nanorods with tunable aspect ratio", *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 44, No. 22, (2005), 3466-3470. <https://doi.org/10.1002/anie.200500410>
 3. Banerjee, A., Bertolesi, G., Ling, C., Blasiak, B., Purchase, A., Calderon, O., Tomanek, B., Trudel, S., "Bifunctional pyrrolidin-2-one terminated manganese oxide nanoparticles for combined magnetic resonance and fluorescence imaging", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 11, No. 14, (2019), 13069-13078. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b21762>
 4. Deka, K., Guleria, A., Kumar, D., Biswas, J., Lodha, S., Kaushik, S. D., Dasgupta, S., Deb, P., "Exclusive T₂ MRI contrast enhancement by mesoporous carbon framework encapsulated manganese oxide nanoparticles", *Current Applied Physics*, Vol. 20, No. 1, (2020), 89-95. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.10.010>
 5. Mikac, L., Marić, I., Štefanić, G., Jurkinc, T., Ivanda, M., Gotić, M., "Radiolytic synthesis of manganese oxides and their ability to decolorize methylene blue in aqueous solutions", *Applied Surface Science*, Vol. 476, (2019), 1086-1095. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.212>
 6. Can, K., Üzer, A., Apak, R., "A manganese oxide (MnO_x)-based colorimetric nanosensor for indirect measurement of lipophilic and hydrophilic antioxidant capacity", *Analytical Methods*, Vol. 12, (2020), 448-455. <https://doi.org/10.1039/c9ay02027f>
 7. Chatterji, T., Su, Y., Iles, G. N., Lee, Y. C., Khandhar, A. P., Krishnan, K. M., "Antiferromagnetic spin correlations in MnO nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 322, No. 21, (2010) 3333-3336. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.06.019>
 8. Lee, G. H., Huh, S. H., Jeong, J. W., Choi, B. J., Kim S. H., Ri, H. C., "Anomalous magnetic properties of MnO nanoclusters", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 124, No. 41, (2002), 12094-12095. <https://doi.org/10.1021/ja027558m>
 9. Morales, M. A., Skomski, R., Fritz, S., Shelburne, G., Shield, J. E., Yin M., Brien, S. O., Leslie-Pelecky, D. L., "Surface anisotropy and magnetic freezing of MnO nanoparticles", *Physical Review B*, Vol. 75, No. 13, (2007), 134423. <https://doi.org/10.1103>
 10. Seo, W. S., Jo, H. H., Lee, K., Kim, B., Oh, S. J., Park, J. T., "Size-dependent magnetic properties of colloidal Mn₃O₄ and MnO nanoparticles", *Angewandte Chemie*, Vol. 116, No. 9, (2004), 1135-1137. <https://doi.org/10.1002/anie.200352400>
 11. Park, J., Joo, J., Won, S. G., Jang, Y., Hyeon, T., "Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals", *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 46, No. 25, (2007), 4630-4660. <https://doi.org/10.1002/anie.200603148>
 12. McDonagh, B. H., Singh, G., Hak, S., Bandyopadhyay, S., Augestad, I. L., Peddis, D., Sandvig, I., Sandvig, A., Glomm, W. R., "L-DOPA-coated manganese oxide nanoparticles as dual MRI", *Contrast Agents and Drug-Delivery Vehicles*, Vol. 12, No. 3, (2016), 301-306. <https://doi.org/10.1002/sml.201502545>
 13. LaMer, V. K., Dinigar, R. H., "Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 72, No. 11, (1950), 4847-4854. <https://doi.org/10.1021/ja01167a001>
 14. Chen, Y., Johnson, E., Peng, X., "Formation of monodisperse and shape-controlled MnO nanocrystals in non-injection synthesis: Self-focusing via ripening", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 129, No. 35, (2007), 10937-10947. <https://doi.org/10.1021/ja073023n>
 15. Si, H., Wang, H., Shen, H., Zhou, C., Li, S., Lou, S., Xu, W., Du, Z., Li, L. S., "Controlled synthesis of monodisperse manganese