



Ferdowsi  
University of  
Mashhad

# Journal of Metallurgical and Materials Engineering

<https://jmme.um.ac.ir>



Iron&Steel  
Society of Iran

## The Effect of Process Parameters on the Phase and Microstructure of Cu-Mn-O Mixed Metal Oxide Synthesized via Solution Combustion Synthesis

Research Article

Laya Agah<sup>1</sup>, Sahar Mollazadeh Beidokhti<sup>2</sup> , Ghasem Barati Darband<sup>3</sup>, Jalil Vahdati Khaki<sup>4</sup>

DOI: [10.22067/jmme.2023.83521.1117](https://doi.org/10.22067/jmme.2023.83521.1117)

### 1. Introduction

Studying the history of novel materials has shown that the discovery and production of these materials provides the facilities needed for innovation in various fields. [1,2] This revolution in the production of materials has led to the discovery of new synthesis methods that are more economically cheaper, environmentally friendly and operate at a higher speed. Among; these methods are sol-gel, co-precipitation and combustion synthesis. [3] The solution combustion synthesis method is known as a simple and efficient method which provides the possibility of producing materials with the desired quality and composition. Compared with other methods, this method leads to the production of metal nanoparticles at lower temperatures, attributed to the spontaneous exothermic reaction between  $\text{NH}_3$  and  $\text{HNO}_3$ . [3,4] Among well-known metal oxide nanoparticles are NiO, MgO, CuO, and ZnO. [5] manganese oxides have been considered as promising materials due to their low toxicity, low cost and environmental compatibility. [6] Additionally; copper oxides, due to their low cost, and narrow band gap, find applications in various fields including electro catalysts and photo catalysts. the purpose of the current research is to prepare mixed metal oxide from the Cu-Mn-O system by solution combustion synthesis method as an environmentally friendly method. Also, the effect of the fuel-to-oxidizer ratio on phase crystallization and physical characteristics of the obtained samples (such as particle size, morphology, and porosity) is also investigated. In this regard, there is no definition for the optimal molar percentage and the optimal ratio of fuel to oxidizer

Furthermore, the best parameters are chosen based on the desired properties for the required application. For example, researchers have used  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Mn}_3\text{O}_4$  in lithium-ion batteries [8], and  $\text{Mn}_2\text{O}_3 @ \text{MnO}_2$  as active materials in supercapacitors [9] achieved essential results. In this research;  $\text{CuO}_x-\text{MnO}_y$  mixed metal oxide was prepared by the solution combustion synthesis method; for this purpose, glycine fuel was used in various fuel-to-oxidizer ratios. Additionally; the effect of changing the molar percentage of Cu and Mn cations on the crystallization of the final product phases was investigated.

### 2. Materials and Methods

The primary materials used in this study include (Cu  $(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), (Mn  $(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), and glycine ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ) which are used without further purification. The precursors of manganese nitrate tetrahydrate and copper nitrate trihydrate are mixed separately with distilled water. The solution is transferred to a 250 mL beaker and subjected to further stirring by fuel addition. Eventually, the solution is placed on a preheated hot plate at  $330^\circ\text{C}$  for water evaporation and gel formation in the reaction medium.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1 Analysis XRD

Figure 1 shows the XRD pattern of the synthesized samples at F/O=1 ratio for the specified chemical compositions. In the X-ray diffraction pattern of the  $\text{Cu}_{100}\text{-G}_1$  sample, the presence of two main phases, Cu and  $\text{Cu}_2\text{O}$ , is observed. the CuO phase with the card number (CuO-

\*Manuscript received: July 18, 2023, Revised. September 30, 2023, Accepted, November 26, 2023.

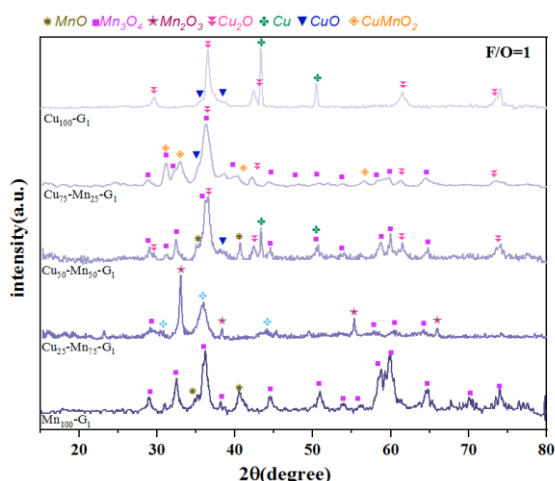
<sup>1</sup> M.Sc. Student, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Iran.

<sup>2</sup> Corresponding Author, Assistant Professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi university of Mashhad, Iran. Email: [Mollazadeh.b@um.ac.ir](mailto:Mollazadeh.b@um.ac.ir)

<sup>3</sup> Assistant Professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Iran.

<sup>4</sup> Professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi university of Mashhad, Iran

ICDD card No.=01-080-1916) is well-crystallized. In addition to CuO, the presence of the Cu<sub>2</sub>O phase with the card number (Cu<sub>2</sub>O-ICDD card No.=01-075-1531) at  $36.35=02$  is also observed. The formation of these phases can be attributed to the decrease in oxygen pressure within the system, which consequently lowers the phase transition temperature. Also, in the fuel-to-oxidizer ratio 1 observant increase in temperature compared to other systems. As a result, it increases the system's tendency towards forming phases with a lower oxide state. The gradual addition of manganese nitrate and the increase in the created temperature prevent the placement of the reaction solution within the stability region of the MnO<sub>2</sub> phase, leading to the decomposition of manganese nitrate into Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and MnO. Also, Due to its stability at temperatures above 700°C, the solid solution CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> exhibits a greater propensity for formation of compositions containing manganese nitrate.

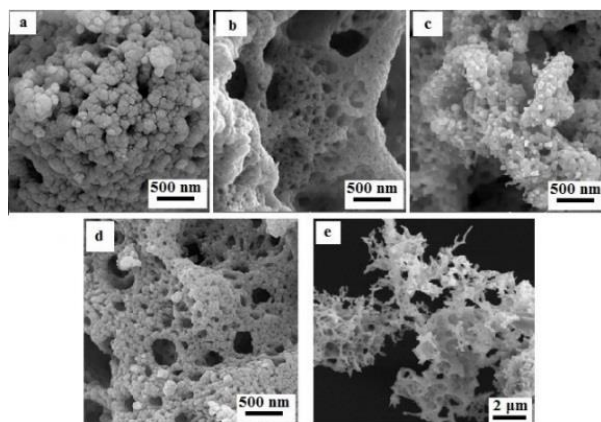


**Figure 1.** XRD pattern of the sample synthesized with glycine fuel and fuel to oxidizer ratio of 1 in specific Cu-Mn-O ratios.

### 3.2 Analysis FE-SEM

Figure 2 displays FE-SEM images of synthesized samples with stoichiometric fuel-to-oxidizer ratios. The sample Cu100 has a cauliflower-like morphology, formed by agglomerated spherical CuO<sub>x</sub> nanoparticles (Figure 2a). As Mn cations increase, it transitions to a porous sponge or foam-like structure. Higher temperatures lead to faster reactions, and impede particle growth. Consequently, with the increasing manganese nitrates yield smaller particles (Figure 2b-d). Increased gas volume is the key factor in

forming a porous structure; As the gas volume of Mn100 is lower but the ignition temperature is higher, the inhibition of the growth of nanoparticles due to reduced reaction time was observed.



**Figure 2.** SEM images of the surface of synthesized nanoparticles of Cu-Mn mixed metal oxide in the ratio of fuel to oxidizer 1 (a)Cu<sub>100</sub> (b)Cu<sub>75</sub>-Mn<sub>25</sub> (c)Cu<sub>50</sub>-Mn<sub>50</sub> (d)Cu<sub>25</sub>-Mn<sub>75</sub>(e)Mn<sub>100</sub>

## 4. Result and discussion

The obtained results in this research are as follows.

The obtained results revealed that glycine is used as a suitable fuel for the synthesis of metal nanoparticles and solid solution; The high temperature created by the glycine fuel leads to the synthesis of the desired nanoparticles in a single-step, rapid, without the need of furnaces and expensive equipment. The formation of CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> solid solution along with a mixture of CuO<sub>x</sub> and MnO<sub>x</sub> oxides in chemical compositions with a higher molar percentage of Mn exhibits a greater tendency to form due to high temperature. In all the studied compositions, the smallest crystals size of the nanoparticles is reported in the fuel-to-oxidizer ratio equal to 1, which is caused by factors such as the decrease in temperature caused by the release of a larger volume of gases in this fuel-to-oxidizer ratio. Furthermore, the released gas volume has a significant effect on the morphology of the final products; Analyzing the morphology of the synthesized products in the ratio of fuel to oxidizer 1 shows the formation of sponge-like morphologies, which is influenced by the effect of two parameters, the temperature increase and the output volume of gaseous products.



اثر پارامترهای فرآیند بر فاز و ریزساختار مخلوط اکسید فلزی Cu-Mn-O تهیه شده از طریق روش سنتز احتراقی در محلول\*

مقاله پژوهشی

لعیا آگاه<sup>(۱)</sup> سحر ملازاده بیدختی<sup>(۲)</sup> قاسم براتی دربند<sup>(۳)</sup> جلیل وحدتی خاکی<sup>(۴)</sup>

DOI: 10.22067/jmme.2023.83521.1117

**چکیده** نانوذرات مخلوط اکسید فلزی Cu-Mn، از طریق روش احتراقی در محلول با استفاده از سوخت گلايسين سنتز شد. نسبت های مختلف سوخت به اکسیدکننده و درصدهای مولی متفاوت کاتیون های مس و منگنز به عنوان متغیرهای این سیستم در نظر گرفته شده است. سپس، تأثیر تغییرات یادشده، بر تشکیل فازهای نهایی و تغییرات اندازه کریستالیت ذرات مورد ارزیابی قرار گرفت. ویژگی های فیزیکی و شیمیایی محصولات نهایی با استفاده از دو روش تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس (XRD) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با دقت تجزیه و تحلیل شد. نتایج به دست آمده از آنالیزهای XRD و FE-SEM، تأثیر همزمان تغییرات نسبت سوخت به اکسیدکننده و درصد مولی کاتیون های فلزی را بر تبلور فازهای نهایی، مورفولوژی ذرات تشکیل دهنده و اندازه کریستالیت ذرات نشان می دهند. استفاده از سوخت گلايسين منجر به سنتز محلول های جامد  $CuMn_2O_4$  و  $CuMnO_2$  بدون نیاز به کوره و تجهیزات گران قیمت گردید. با افزایش درصد مولی Mn در نسبت سوخت به اکسیدکننده افزایش تخلخل، در اثر آزادسازی حجم بیشتر گاز اتفاق افتاد. علاوه بر این، محاسبات تئوری، کمترین اندازه کریستالیت را در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۱ نشان داد.

**واژه های کلیدی** سنتز احتراقی در محلول، مخلوط اکسید فلزی، سیستم Cu-Mn-O، اثر سوخت به اکسیدکننده.

The Effect of Process Parameters on the Phase and Microstructure of Cu-Mn-O Mixed Metal Oxide Synthesized via Solution Combustion Synthesis

Laya Agah Sahar Mollazadeh Beidokhti Ghasem Barati Darband Jalil Vahdati Khaki

**Abstract** Cu-Mn mixed metal oxide nanoparticles were synthesized using the solution combustion method with using glycine as the fuel. Various ratios of fuel to oxidizer and different molar percentages of Cu and Mn cations were considered as variables in this system for investigation. Then, the effect of the aforementioned changes on the crystallization of the phases of the final product and the change in the crystallite size of the particles were evaluated. In the next step, the physical and chemical characteristics of the final products were carefully evaluated using both X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The results obtained from XRD and FE-SEM analyses, the simultaneous effect of changes in the ratio of fuel to oxidizer and the molar percentage of metal cations on the composition of phases, the morphology of the constituent particles, and the crystallite size of the particles were investigated. Also, the use of glycine fuel led to the synthesis of solid solutions of  $CuMn_2O_4$  and  $CuMnO_2$  without needing furnaces or expensive equipment. By increasing the molar percentage of Mn in the fuel-to-oxidizer ratio (1), the porosity and pore size increased. Furthermore, calculations confirmed the smallest crystallite size at this fuel-to-oxidizer ratio.

**Keywords** Solution Combustion Synthesis, Mixed Metal Oxide, System Cu-Mn-O, The Effect of Fuel to Oxidizer.

\* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۲/۴/۲۷ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۲/۹/۵ می باشد.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.

(۲) نویسنده مسئول، استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد. Email: Mollazadeh.b@um.ac.ir

(۳) استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.

(۴) استاد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.

## مقدمه

با مطالعه‌ی تاریخچه‌ی مواد نوین، محققان دریافته‌اند که با کشف و تهیه‌ی مواد جدید، امکانات لازم جهت ایجاد نوآوری، در زمینه‌های مختلف مهندسی و فناوری فراهم می‌گردد. از اصلی-ترین هدف‌های جامعه برای تولید طیف جدیدی از مواد (نانومواد، کامپوزیت‌ها، پروسکایت‌ها، شیشه‌ها، پلیمرها و غیره) پیشرفت علم و تکنولوژی و ایجاد کاربردهای جدید به منظور رفع نیازهایی است که در پی آن ایجاد می‌گردد [1,2]. انقلاب و دگرگونی‌ای که توسط تولید مواد جدید در علوم مختلف ایجاد گردید، محققان را به سمت کشف روش‌های سنتز جدیدی کشاند که نسبت به سایر روش‌های تولید، ارزان‌تر، سازگار با محیط زیست و سرعت سنتز بالاتری دارند. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش سل-ژل، هم‌رسوبی، هیدروترمال، سنتز احتراقی، سنتز به کمک ماکروویو اشاره کرد [3]. روش سنتز احتراقی در محلول به عنوان یک روش سنتز ایمن، به دلیل ویژگی‌هایی نظیر سادگی، به صرفه بودن و کیفیت بالای محصولات بسیار مورد استقبال جامعه‌ی محققین قرار گرفته است. این روش امکان تهیه طیف گسترده‌ای از مواد با ترکیب مدنظر و خلوص بالا را به راحتی فراهم می‌کند [4]. سرعت بالای سنتز در روش سنتز احتراقی در محلول باعث شد که محصولات نهایی از کیفیت بالاتری نسبت به روش سل-ژل برخوردار باشند. اساس فرآیند سنتز احتراقی در محلول، یک واکنش گرمای خودبه‌خودی است که در اثر واکنش بین  $\text{NH}_3$  و  $\text{HNO}_3$  ایجاد می‌گردد و منجر به سنتز نانو ذرات فلزی در دمایی پایین‌تر از سایر روش‌های موجود می‌شود [3,4].

در سال‌های اخیر، استفاده از علم و فناوری نانو ذرات، پیشرفت چشم‌گیری را در زمینه‌های مختلف علوم و مهندسی ایجاد کرده است. در میان نانو ذرات اکسید فلزی شناخته شده  $\text{ZnO}$ ،  $\text{CuO}$ ،  $\text{MgO}$ ،  $\text{NiO}$ ،  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ،  $\text{MnO}$  (5)، اکسیدهای منگنز به دلیل ظرفیت چندگانه، امکان تبلور اکسیدهایی نظیر  $\text{MnO}$ ،  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ،  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  و  $\text{MnO}_2$  را فراهم می‌کند. این مواد به دلیل سمیت کم، هزینه کم، فراوانی طبیعی و سازگاری با محیط‌زیست به عنوان موادی امیدوارکننده در استفاده از کاربردهای مختلف نظیر فتوکاتالیست-ها، الکتروکاتالیست‌ها، دستگاه‌های ذخیره‌ی انرژی در نظر گرفته می‌شوند [6]. اکسیدهای مس که به عنوان فراوان‌ترین عنصر در

زمین شناخته می‌شود به دلیل ارزان بودن، سازگاری با محیط-زیست و شکاف نواری باریک به انتخابی هوشمندانه در استفاده از آن در زمینه‌های مختلف الکتروکاتالیست‌ها، فتوکاتالیست‌ها و غیره تبدیل شده است [7]. سنتز نانوذرات حاصل از سیستم Cu-Mn-O توجهات زیادی را برای انجام تحقیقات در زمینه تبلور فازهای متنوع و ایجاد ساختارهای مختلف حاصل از سیستم Cu-Mn-O به خود جلب کرده است [8]. از این رو، هدف از انجام پژوهش حاضر، تهیه‌ی مخلوط‌های اکسید فلزی حاصل از سیستم Cu-Mn-O به روش سنتز احتراقی در محلول به عنوان یک روش سازگار با محیط زیست است. همچنین در این پژوهش به بررسی اثر نسبت سوخت به اکسیدکننده بر تبلور فازهای تشکیل شده و مشخصه‌های فیزیکی نمونه‌های بدست آمده (اندازه ذرات، مورفولوژی، تخلخل و غیره) به منظور به دست آوردن مناسب-ترین نسبت سوخت به اکسیدکننده پرداخته خواهد شد. در این حالت، درصد مولی بهینه و بهترین نسبت F/O تعریف نشده است. بلکه تنها بهترین پارامترها بر اساس ویژگی‌های مورد نظر برای کاربردهای مورد نظر انتخاب می‌شوند. به طور مثال محققان از مخلوط اکسید فلزی  $\text{CuMn}_2\text{O}_4/\text{CuO}$  در فتوکاتالیست‌ها [9]،  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Mn}_3\text{O}_4$  در باتری‌های لیتیوم یون [10] و از  $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{MnO}_2$  به عنوان مواد فعال در ابرخارن‌ها [11] استفاده کردند و به نتایج ویژه‌ای دست یافتند. به طور مشابه Kim و همکاران [12] به سنتز مخلوط اکسید فلزی Cu/Mn با استفاده از روش هم‌رسوبی پرداختند و نتایج به دست آمده بهبود خواص کاتالیزوری مورد استفاده در اکسیداسیون پروپان با استفاده از مخلوط اکسیدهای فلزی  $\text{CuO}/\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  را نسبت به اکسیدهای منفرد  $\text{CuO}$  و  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  از خود نشان داد. علاوه بر این Seubsai و همکاران [13] به سنتز مخلوط اکسید فلزی Cu/Mn با استفاده از روش سنتز احتراقی در محلول و با استفاده از سوخت گلیسرول پرداختند؛ نتایج حاصل تشکیل مخلوطی از محلول جامد  $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  و  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  را در نسبت مولی بهینه ۱۰-۲۰٪ Cu/Mn همراه با دوپ کردن ۰/۱-۰/۲٪ مول NaCl نشان داد که منجر به ۱/۳-۱/۵٪ تبدیل پروپیلن شد و نسبت به اکسید-های فلزی منفرد نتایج مطلوب‌تری را ایجاد کرد. اگرچه که سیستم Cu-Mn-O کاربردهای زیادی در زمینه‌های مختلف دارد، اما، عمده تحقیقاتی که بر روی این دسته از مواد صورت می‌گیرد

که بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت. تمام محلول های تهیه شده از پیش ماده ها، توسط آب دیونیزه آماده سازی شد. مقادیر واکنش دهنده های تعریف شده برای هر سیستم، در جدول (۱) به خوبی بیان شده است. شکل (۱) شماتیکی از فرآیند سنتز احتراقی در محلول را برای سیستم های طراحی شده نشان می دهد.

همانطور که در شکل (۱) مشخص است ابتدا، مطابق با مقادیر مشخص شده برای هر واکنش با توجه به جدول (۱) (تمامی وزن های محاسبه شده برحسب گرم و به منظور تولید کردن ۱ گرم پودر است)، از پیش ماده های اولیه شامل، نیترات منگنز ۴آبه و نیترات مس ۳آبه، به بشرهایی جداگانه همراه با آب مقطر منتقل می شود، محلول های حاصل، در دمای اتاق به وسیله - ی همزن مغناطیسی تحت هم زدن مداوم به مدت ۵ الی ۶ دقیقه قرار می گیرند تا در نهایت محلولی همگن حاصل گردد. محلول نهایی به یک بشر با حجم ۲۵۰ میلی لیتر منتقل می شود و پس از اضافه کردن سوخت، مجدداً تا انحلال کامل آن تحت هم زدن با شرایط قبل قرار می گیرد. در نهایت محلول به دست آمده، بر روی یک هات پلیت با دمای پیش گرم ۳۳۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت تا زمانی که در اثر تبخیر آب، یک ژل در محیط واکنشی تشکیل شود. در نهایت با تجزیه ی پیش ماده ها، انرژی محرکه لازم جهت انجام سنتز احتراقی در محلول فراهم شد. واکنش های شیمیایی مورد استفاده در این سیستم در قسمت پیوست درج گردیده است.

در زمینه های کاتالیستی و الکتروشیمی، به ویژه در کاربردهای سلول خورشیدی، باتری ها و ابرخازن ها است [14].

در این پژوهش، مخلوط اکسید فلزی  $CuO_x-MnO_y$  به روش سنتز احتراقی در محلول تهیه شد. بدین منظور از سوخت گلیسین در نسبت های سوخت به اکسیدکننده مختلف استفاده گردید. همچنین اثر تغییر درصد مولی کاتیون های  $Cu, Mn$  بر تبلور فاز نهایی محصولات، مورد بررسی قرار گرفت.

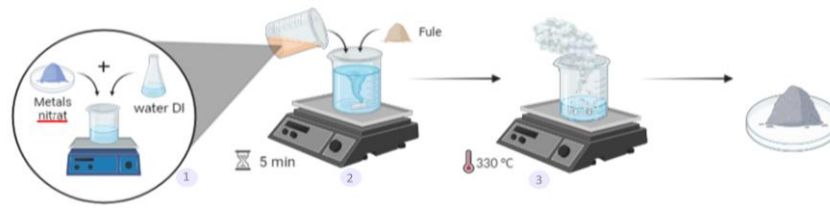
### روش تحقیق

در این پژوهش، به منظور بررسی تاثیر نسبت سوخت به اکسیدکننده (F/O) (Fule/oxidizer) و همچنین تاثیر تغییر نسبت کاتیون های  $Cu, Mn$  در سیستم  $Cu-O-Mn$ ، بر تبلور فازهای گوناگون، به تهیه ی نمونه های ( $100MnO_2, CuO-75MnO_2, 50CuO-50MnO_2, 25CuO, 75CuO-25MnO_2, 100CuO$ ) در نسبت های مختلف سوخت به اکسیدکننده ( $1/25, 1, 0/75, 0/5$ ) با استفاده از روش سنتز احتراقی در محلول پرداخته شد. علائم اختصاری به کار گرفته شده به صورت،  $G$  (Glycine) به عنوان نوع سوخت مورد استفاده و عدد پس از آن، به عنوان نسبت سوخت به اکسیدکننده، در نظر گرفته می شود. به طور مثال،  $0/5$   $G$ -بیانگر سوخت گلیسین و نسبت سوخت به اکسیدکننده  $0/5$  است.

مشخصات مواد اولیه ی مورد استفاده در این پژوهش شامل: نیترات مس تری هیدرات  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ، نیترات منگنز تتراهیدرات  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  و گلیسین ( $C_2H_5NO_2$ ) است

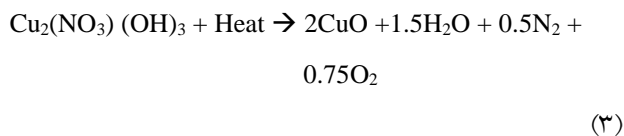
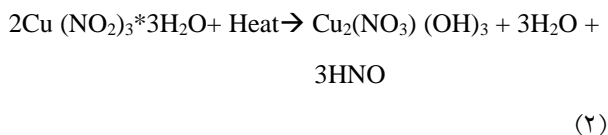
جدول ۱ ترکیب شیمیایی و مقدار پیش ماده واکنش های شیمیایی

پیش ماده	ترکیب شیمیایی				
	Cu100	Cu75-Mn25	Cu50-Mn50	Cu25-Mn75	Mn100
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	۳/۰۳۷	۲/۲۲۶	۱/۴۵	۰/۷۰۹	-
$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	-	۰/۷۷	۱/۵۰	۲/۲۱۲	۲/۸۸
G0.5	۰/۵۲۴	۰/۴۸۶	۰/۴۵	۰/۴۱۶	۰/۳۸۳
G0.75	۰/۷۸۶	۰/۷۳	۰/۶۷۶	۰/۶۲۵	۰/۵۷۵
G1	۱/۰۴۸	۰/۹۷۳	۰/۹۰۱	۰/۸۳۳	۰/۷۶۷
G1.25	۱/۳۱	۱/۲۱۶	۱/۱۲۷	۱/۰۴۵	۰/۹۵۹



شکل ۱. مراحل آماده سازی محلول و روند فرآیند سنتز احتراقی در محلول

فرآیند سنتز احتراقی در محلول، خلا نسبی ایجاد شده که منجر به کاهش فشار اکسیژن به صورت لحظه‌ای می‌گردد. این کاهش فشار، بر تبلور فازهای نمونه‌های سنتز شده تاثیرگذار است. شکل (۳) بیانگر تغییرات لگاریتم  $\text{PO}_2$  بر حسب دما است که به خوبی کاهش دمای تبدیل فازی را در اثر کاهش فشار اکسیژن نشان می‌دهد. با توجه به مطالب بیان شده، حضور فاز  $\text{Cu}_2\text{O}$  در نمونه-ی  $\text{Cu}_{100}\text{-G}_{0.5}$  به دلیل کاهش دمای تبدیل فازی  $\text{CuO}$  به  $\text{Cu}_2\text{O}$  در اثر کاهش فشار اکسیژن قابل توجیه است. همچنین در ۲۵.۵  $\theta=$ ، ۳۳.۵  $\theta=$  هیدروکسید نیترات مس با شماره کارت، (Cu<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(OH)<sub>3</sub>-ICDD card No.=01-045-0594) مشاهده می‌شود. احتمال می‌رود علت باقی ماندن این فاز در ترکیب، به دلیل شرایط  $F/O < 1$  است که منجر به تجزیه ناقص و تبدیل کامل آن به  $\text{CuO}$  شده است. معادله‌ی (۲) و (۳) مراحل تجزیه و تبدیل را به خوبی نشان داده است [12,16]:



شکل (۲) و الگوی  $\text{Cu}_{75}\text{-Mn}_{25}$  نشان‌دهنده حضور دو فاز  $\text{CuO}$  و  $\text{Cu}_2\text{O}$  است، اگرچه در این ترکیب ۲۵٪ مولی  $\text{Mn}$  جایگزین  $\text{Cu}$  شده است اما در این الگو تبلور هیچ یک از فازهای  $\text{MnO}_x$  مشاهده نمی‌شود. در این نمونه تنها شاهد جابه‌جایی پیک‌ها به سمت زوایای براج بیشتر، در اثر انبساط ساختار کریستالی خواهیم بود که بر اساس جدول (۲) نشانگر دوپ شدن ((Doping) وارد شدن یک ناخالصی در نیمه‌رساناها که منجر به تغییر ساختار کریستالی می‌گردد) کاتیون‌های  $\text{Mn}$  با شعاع یونی کوچک‌تر در ساختار کریستالی مونوکلینیک  $\text{CuO}$  است. همچنین،

### مشخصه یابی محصولات سنتز شده

به منظور تعیین تشکیل مخلوط‌های اکسید فلزی و همچنین بررسی تاثیر مقدار سوخت و مقدار کاتیون‌های فلزی  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mn}$  بر ترکیب شیمیایی محصول نهایی، آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) در زاویه‌ی  $2\theta=15-80$  و گام  $0.05$  با طول موج  $1.54056 \text{ \AA}$  انجام شد. همچنین جهت بررسی تاثیر افزایش دما در اثر افزودن تدریجی کاتیون‌های فلزی  $\text{Mn}$  بر مورفولوژی و تخلخل، پودرهای سنتز شده تحت آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) قرار گرفتند. علاوه بر این به منظور محاسبه‌ی اندازه کریستالیت از فرمول دبای شرر معادله‌ی (۱) استفاده شد:

$$D = \frac{k}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

که در آن  $D$  اندازه متوسط کریستالیت (nm)،  $k$  ثابت برابر با ۰.۹،  $k$  طول موج تابش ( $\text{A}^\circ$ )،  $\beta$  عرض کامل در نیمه حداکثر (rad) و  $\theta$  زاویه پراش براج (rad) است.

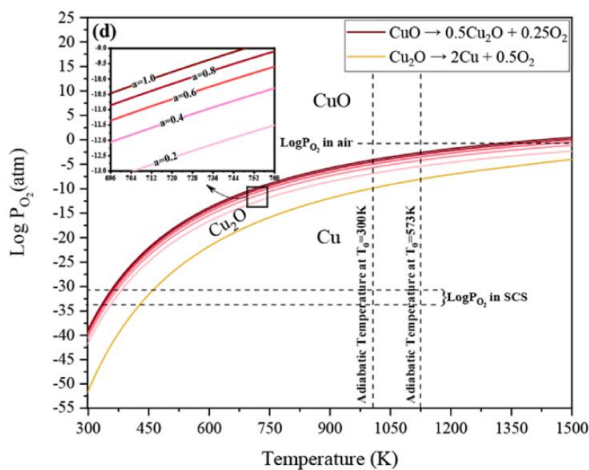
### نتایج و بحث

#### آنالیز XRD

در این آزمایش، به منظور بررسی تبلور مخلوط اکسیدهای فلزی  $\text{Cu-Mn}$ ، سنتز احتراقی در محلول برای تمامی نسبت‌های کاتیون  $\text{Cu}$  و  $\text{Mn}$  به ترتیب، از کمترین نسبت سوخت به اکسیدکننده به بیشترین نسبت، با استفاده از سوخت گلاسیسین انجام شد. شکل (۲) الگوهای XRD نمونه‌های سنتز شده در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۵ را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل (۲) و الگوی  $\text{Cu}_{100}$  مشخص است. مطابق با انتظار، فاز  $\text{CuO}$  با شماره کارت (CuO-ICDD card No.=01-080-1916) به خوبی متبلور شده است. در کنار  $\text{CuO}$  حضور فاز  $\text{Cu}_2\text{O}$  با شماره کارت (Cu<sub>2</sub>O-ICDD card No.=01-075-1531)، در  $2\theta=36.35$  نیز مشاهده می‌شود. کرمانی و همکاران [15]، بیان کردند که در حین

جدول ۲ مشخصات پیش ماده‌های مورد استفاده در این سیستم

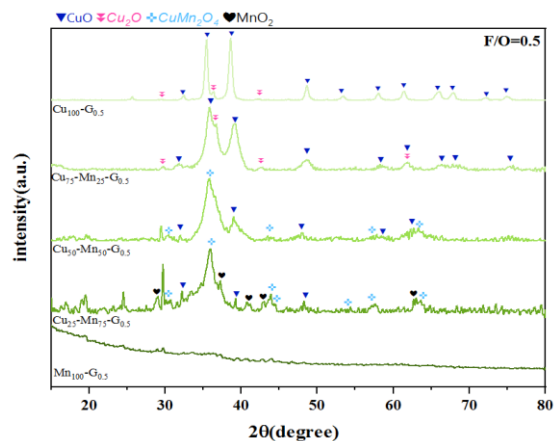
ترکیب	دمای تجزیه (K)	شعاع یونی	آنتالپی تشکیل (Kj/mol)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	۵۵۲۳.۱	-	-۵۳۲.۹
Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *3H <sub>2</sub> O	۴۷۳.۱۵	Cu <sup>2+</sup> =0.73 Å Cu <sup>+</sup> =0.77 Å	-۱۲۱۷
Mn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *4H <sub>2</sub> O	۴۱۳-۴۰۳	Mn <sup>2+</sup> =0.83 Å Mn <sup>3+</sup> =0.64 Å Mn <sup>4+</sup> =0.53 Å	-۶۰۸.۹



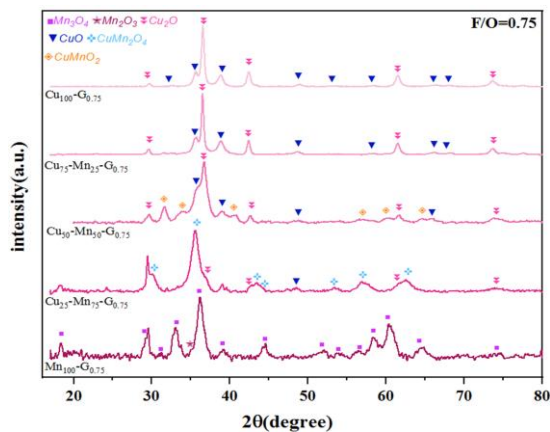
شکل ۳ نمودار تغییرات لگاریتم فشار اکسیژن بر حسب دما در سیستم [18] Cu-O

شکل (۴) الگوی XRD نمونه‌های سنتز شده در F/O=0.75 را برای نسبت‌های کاتیونی تکرار شده در آزمایش قبل نشان می‌دهد. همانطور که از شکل (۴) و الگوی Cu<sub>100</sub>-G<sub>0.75</sub> مشخص است، دو فاز Cu<sub>2</sub>O و CuO در این نمونه متبلور شده است. حضور فاز Cu<sub>2</sub>O به دلیل افزایش دمای آدیباتیک ایجاد شده در اثر افزایش نسبت F/O در این نمونه است. علاوه بر این، مطابق با شکل (۵) و گزارش‌های کومار و همکاران [19] افزایش F/O منجر به کاهش تدریجی مقدار گاز O<sub>2</sub> و افزایش گاز احیا کننده H<sub>2</sub> خواهد شد. این عوامل منجر به افزایش شدت پیک‌های Cu<sub>2</sub>O متبلور شده در نمونه Cu<sub>100</sub>-G<sub>0.75</sub> نسبت به نمونه Cu<sub>100</sub>-G<sub>0.5</sub> شده است. الگوی XRD Cu<sub>75</sub>-Mn<sub>25</sub>-G<sub>0.75</sub> تنها، نشان‌دهنده پهن-شدگی جزئی الگوی XRD نسبت به نمونه Cu<sub>100</sub>-G<sub>0.75</sub> است. همچنین در این نمونه هیچ پیکی از MnO<sub>x</sub> در الگوی XRD مشاهده نمی‌شود. علت عدم مشاهده پیک‌های می‌تواند به ماهیت آمورف فاز تشکیل شده نیز اشاره کند. همچنین، بر اساس

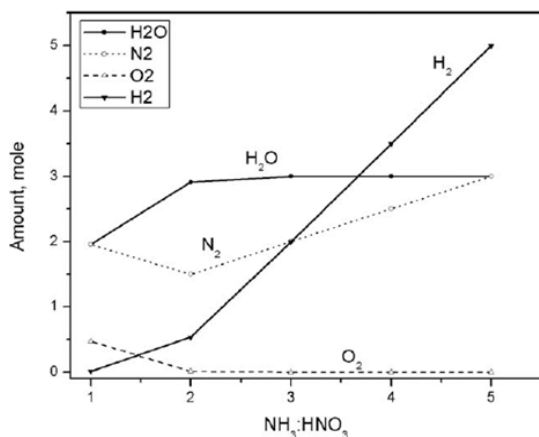
در ترکیب شیمیایی Cu<sub>75</sub>-Mn<sub>25</sub> سنتز احتراقی در محلول منجر به رشد ترجیحی صفحه (-۱۱۱) در فاز CuO شده است که باعث تغییر گروه فضایی CuO از حالت Cc به C2/c می‌گردد که با شماره کارت (CuO-ICDD card No.=01-074-1021) به خوبی تطابق دارد. حضور فاز Cu<sub>2</sub>O در الگوی Cu<sub>75</sub>-Mn<sub>25</sub>-G<sub>0.5</sub> علاوه بر کاهش فشار اکسیژن، به افزایش دمای ایجاد شده، در اثر افزودن نیترات منگنز در واکنش وابسته است [17]. همچنین، این افزایش دما به عنوان یک نیروی محرکه، منجر به تجزیه‌ی کامل Cu<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(OH)<sub>3</sub> شده است. با افزودن بیشتر و جایگزینی کاتیون Mn الگوی XRD Cu<sub>50</sub>-Mn<sub>50</sub>-G<sub>0.5</sub> مشاهده می‌شود. همانطور که در شکل (۲) مشخص است، سنتز محلول جامد CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و اکسید فلزی CuO در این نسبت از سوخت به اکسید کننده و ترکیب شیمیایی مشاهده می‌شود که به خوبی با کارت استاندارد ICDD (CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ICDD card No.=00-034-1400) مطابقت دارد. تبلور CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> به این معنا است که نیروی محرکه لازم جهت نفوذ کاتیون‌های Cu<sup>2+</sup> و Mn<sup>3+</sup> به مکان‌های جای خالی ساختار کریستالی اکسیدهای مس و منگنز از طریق فرآیند سنتز احتراقی در محلول فراهم شده است. در نتیجه تبلور محلول جامد بدون نیاز به کوره و عملیات حرارتی قابل انجام است. در نهایت الگوی XRD نمونه Mn<sub>100</sub>-G<sub>0.5</sub> در شکل (۲) نشان دهنده آن است که، پودر سنتز شده دارای ساختار آمورف بوده و پیک مشخصه‌ی قابل ملاحظه‌ای در آن روئیت نمی‌گردد.



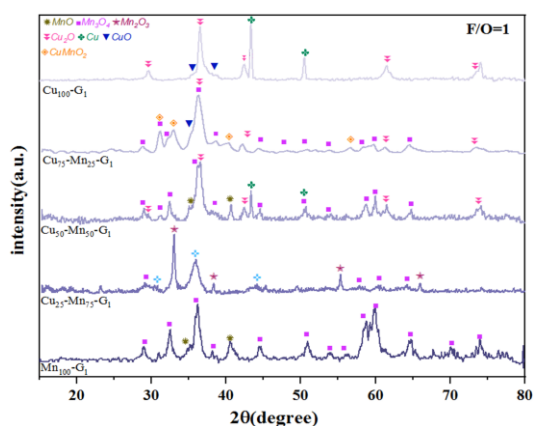
شکل ۲ الگوی XRD نمونه سنتز شده با سوخت گلاسیسین و نسبت سوخت به اکسید کننده ۰/۵ در نسبت‌های Cu-Mn مشخص



شکل ۴ الگوی XRD نمونه ستنز شده با سوخت گلاسیسین و نسبت سوخت به اکسید کننده ۰/۷۵ در نسبت‌های Cu-Mn مشخص



شکل ۵ تاثیر نسبت سوخت به اکسیدکننده بر حجم و نوع گازهای آزاد شده در حین فرآیند ستنز احتراقی در محلول [19]



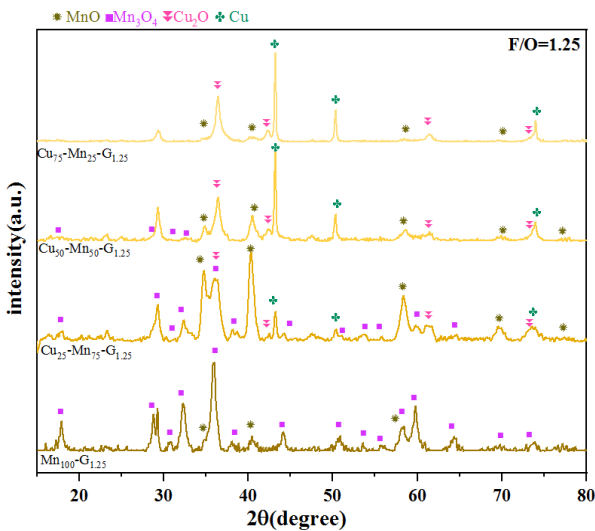
شکل ۶ الگوی XRD نمونه ستنز شده با سوخت گلاسیسین و نسبت سوخت به اکسید کننده ۱ در نسبت‌های Cu-Mn مشخص

جدول (۲) با در نظر گرفتن آنتالپی تشکیل نیترات‌های موجود در این سیستم تمایل به تشکیل اکسیدهای مس نسبت به اکسیدهای منگنز بیشتر است و برای تبلور اکسیدهای منگنز به دما یا سوخت بیشتری احتیاج است. در الگوی XRD نمونه  $\text{Cu}_{50}\text{-Mn}_{50}\text{-G}_{0.75}$  تبلور فاز  $\text{Cu}_2\text{O}$  و تشکیل محلول جامد  $\text{CuMnO}_2$  مشاهده می‌گردد. افزایش کاتیون‌های Mn در این ترکیب، منجر به نفوذ  $\text{Mn}^{3+}$  به مکان‌های جای خالی  $\text{Cu}_2\text{O}$  شده‌است که افزایش دما، همراه با افزایش مقدار کاتیون‌های Mn، نیروی محرکه‌ی لازم برای تبلور محلول جامد  $\text{CuMnO}_2$  را فراهم کرده است. در نهایت، در الگوی XRD نمونه  $\text{Mn}_{100}\text{-G}_{0.75}$ ، برخلاف انتظار  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  را به عنوان فاز اصلی نشان می‌دهد. بر اساس گزارش‌های بیان شده توسط مولایی و همکاران [20] در این نسبت از سوخت به اکسیدکننده با در نظر گرفتن افزایش دمای آدیباتیک سیستم و کاهش فشار اکسیژن منجر به کاهش دمای تبدیل  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  و تبلور  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  در این سیستم شده است.

شکل (۶) الگوی XRD نمونه‌های ستنز شده در  $F/O=1$  را برای ترکیب‌های شیمیایی مشخص شده نشان می‌دهد. در الگوی XRD نمونه‌ی  $\text{Cu}_{100}\text{-G}_1$  تبلور دو فاز  $\text{Cu}$ ،  $\text{Cu}_2\text{O}$  به عنوان فاز-های اصلی مشاهده می‌شود. همانطور که در بخش‌های قبل بیان شد علت اصلی تبلور این فازها، ناشی از کاهش فشار اکسیژن در سیستم است که مطابق با شکل (۳) منجر به کاهش دمای تبدیل فازی می‌گردد. از سوی دیگر، در  $F/O=1$  به دلیل نسبت یکسان از  $\text{HNO}_3$  و  $\text{NH}_3$ ، واکنش بین آن‌ها با شدت بیشتری رخ می‌دهد که باعث افزایش دما نسبت به سایر سیستم‌های مورد بررسی می‌گردد. به همین دلیل دمای احتراق به دمای آدیباتیک نزدیک‌تر است. در نتیجه تمایل سیستم را به تشکیل فازهایی با حالت اکسیدی پایین‌تر بیشتر می‌کند. با توجه به شکل (۷) افزودن تدریجی نیترات منگنز ۲ عامل افزایش دما و کاهش فشار از قرارگیری محلول واکنشی در ناحیه‌ی پایداری فاز  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  جلوگیری می‌کند و منجر به تجزیه‌ی نیترات منگنز به  $\text{MnO}$ ،  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  می‌گردد. همچنین در نمونه‌ی  $\text{Cu}_{25}\text{-Mn}_{75}\text{-G}_1$  نیز نیرو محرکه‌ی لازم، جهت تشکیل محلول جامد  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  فراهم می‌شود. با توجه به نتایج XRD مشاهده شده، محلول جامد  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  به دلیل پایداری در دماهای بالاتر از ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد در نسبت‌های سوخت به اکسیدکننده ۰/۵، ۰/۷۵، ۱ و ترکیب‌های حاوی %Mn بالاتر تمایل بیشتر به تشکیل دارند.



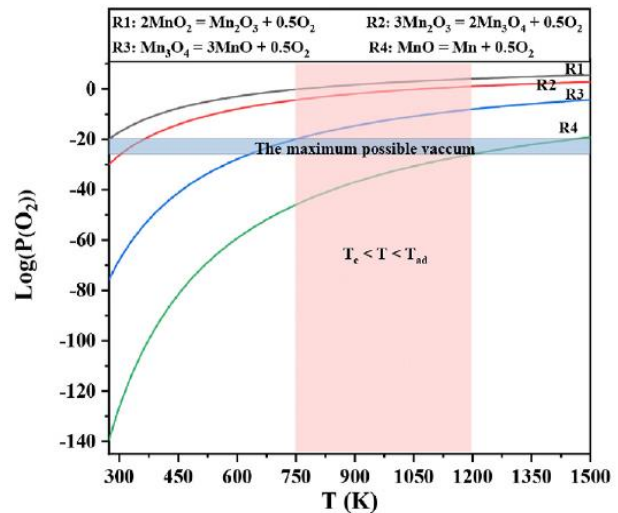
مولی نیترات منگنز در ترکیب‌های شیمیایی پیش‌رو به ترتیب از شدت پیک‌های Cu کاسته می‌شود و همچنان دو فاز  $Mn_3O_4$  و  $MnO$  در سیستم مشاهده می‌گردد. همانطور که بیان شد علت حضور این فازها به افزایش دما و حضور گاز  $H_2$  وابسته است. در نمونه‌ی  $Mn_{100}-G_{1.25}$  دو فاز  $Mn_3O_4$  و  $MnO$  متبلور شده است. در اینجا برخلاف انتظار افزایش دما، منجر به کاهش شدت پیک‌های  $MnO$  نسبت به ترکیب‌های شیمیایی مورد مطالعه در این سیستم شده است. احتمال می‌رود علت افزایش شدت پیک‌های فاز  $Mn_3O_4$  به دلیل عدم پایداری فاز  $MnO$  و تمایل بالای آن به اکسیداسیون باشد. علاوه بر این سرد شدن پودر سنتز شده از دمای بالاتر، بر تبلور فاز  $Mn_3O_4$  نیز تاثیرگذار است.



شکل ۸ الگوی XRD نمونه سنتز شده با سوخت گلاسیسین و نسبت سوخت به اکسید کننده ۱/۲۵ در نسبت‌های Cu-Mn مشخص

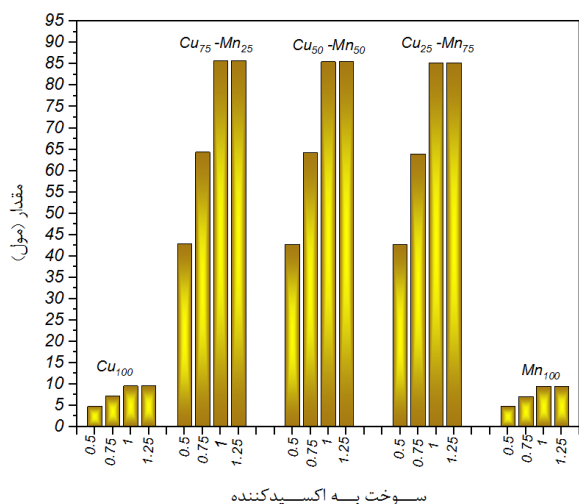
### آنالیز FE-SEM

شکل (۹) تصاویر FE-SEM نمونه‌های سنتز شده در نسبت سوخت به اکسید کننده استوکیومتری را نشان می‌دهد. انتخاب  $F/O=1$  به دلیل بیشترین دمای آدیاباتیک و حجم گاز آزاد شده، در بین سیستم‌های طراحی شده است. در شکل (۹) تأثیر دما و تغییر ترکیب شیمیایی بر مورفولوژی پودرهای سنتز شده به خوبی به نمایش گذاشته شده است. همانطور که از شکل (۹-الف) مشخص است. نمونه‌ی  $Cu_{100}$  مورفولوژی گل کلم شکلی دارد. این مورفولوژی از آگلومره شدن نانوذرات کروی شکل  $CuO_x$  به دست آمده است. با افزایش تدریجی کاتیون‌های  $Mn$



شکل ۷ نمودار تغییرات لگاریتم فشار بر حسب دما در سیستم Mn-O [20]

در نهایت، سنتز مخلوط اکسید فلزی Cu-Mn در بیشترین نسبت سوخت به اکسید کننده (۱/۲۵) مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۸) الگوهای XRD نمونه‌های سنتز شده در درصد‌های مولی یاد شده و نسبت سوخت به اکسید کننده ۱/۲۵ را نشان می‌دهد. با توجه به این نکته که در این آزمایش از سوخت بیشتر استفاده شده است واکنش سنتز احتراقی با شدت و سرعت بیشتری انجام گردید و جمع آوری نمونه  $Cu_{100}-G_{1.25}$  را نه تنها در بشر بلکه در بوته در بسته نیز مقدور ساخت. الگوی XRD  $Cu_{75}-Mn_{25}-G_{1.25}$  نشان‌دهنده تبلور دو فاز  $MnO$  و  $Cu$  است که برای سنتز آن‌ها توسط سایر روش‌ها، به دما، انرژی بالا و انجام عملیات حرارتی نیاز است. در حالی که در این آزمایش، تولید دو فاز نام برده به صورت تک مرحله‌ی توسط روش سنتز احتراقی با موفقیت انجام شد. از اصلی‌ترین دلایل تبلور دو فاز  $Cu$  و  $MnO$  بر اساس شکل (۵) می‌توان به افزایش حجم گاز احیا کننده  $H_2$  در اثر افزایش نسبت سوخت به اکسید کننده اشاره کرد [19]. علاوه بر این، افزایش سوخت اضافی به عنوان رقیق کننده عمل کرده و منجر به کاهش دما در سیستم می‌گردد. تأثیر دو پارامتر: ۱. کاهش دما، ۲. افزایش گاز  $H_2$  باعث تبلور دو  $Cu_2O$  و  $Mn_3O_4$  می‌گردد که در اثر واکنش با  $H_2$  منجر به تبلور دو فاز  $Cu$  و  $MnO$  همراه با آزادسازی گاز  $H_2O$  می‌شود. الگوی XRD نمونه  $Cu_{50}-Mn_{50}-G_{1.25}$  تبلور جزئی پیک‌های  $Mn_3O_4$  را در کنار افزایش شدت پیک‌های  $MnO$  نشان می‌دهد. در اثر افزایش درصد

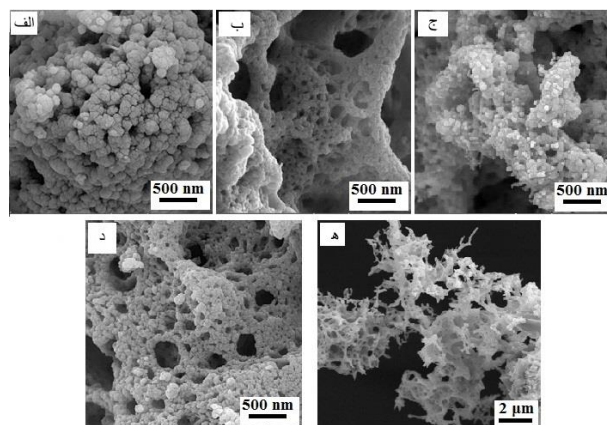


شکل ۱۰ نمودار تغییرات مقدار گاز آزاد شده بر حسب تغییر نسبت سوخت به اکسیدکننده

### اندازه بلورک

شکل (۱۱) نمودار اندازه بلورهای محاسبه شده با استفاده از معادله‌ی دبای شرر را در ترکیب‌های شیمیایی مشخص و نسبت-های سوخت به اکسیدکننده مختلف نشان می‌دهد. با توجه به نتایج نمایش داده شده در جدول (۳) و شکل (۱۱) مشاهده می‌شود که با افزایش نسبت سوخت به اکسیدکننده، اندازه بلورک‌ها افزایش یافته است. گزارش شده است که تغییرات اندازه بلورک‌ها به مقدار محصولات گازی آزاد شده وابسته است. این موضوع ناشی از کاهش دمای ایجاد شده در اثر خروج محصولات گازی از سیستم است. با افزایش حجم گاز خارج شده از سیستم، افت دما سریع‌تر رخ می‌دهد و مانع از رشد اندازه کریستال‌ها در مراحل اولیه‌ی واکنش می‌شود. همانطور که در شکل (۱۰) نشان داده شده است، افزایش نسبت سوخت به اکسیدکننده منجر به افزایش حجم گاز آزاد شده، می‌شود. با توجه به اینکه بیشترین حجم گاز آزاد شده در  $F/O=1$  است، به همین دلیل کمترین اندازه کریستالیت در این نسبت از سوخت به اکسیدکننده گزارش شده است. همچنین در نمونه‌های با  $F/O$  ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱/۲۵ سوخت/نیترات باقی مانده نقش رقیق‌کننده را ایفا کرده و با افزایش مدت زمان واکنش، برخلاف اینکه حجم گاز افزایشی است منجر به افزایش اندازه بلورک‌ها می‌گردد.

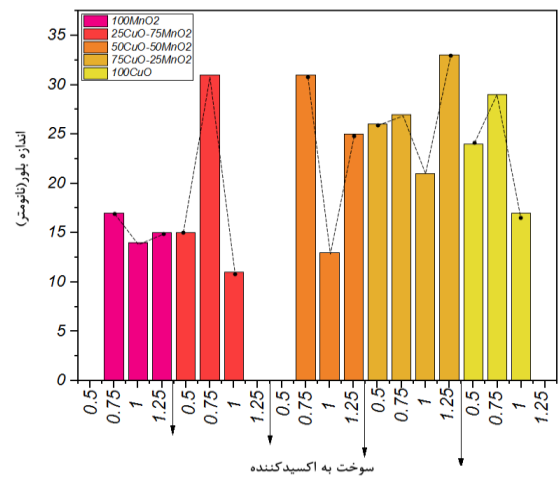
مورفولوژی تشکیل شده از حالت گل کلمی به صورت یک اسفنج یا فوم متخلخل تبدیل شده است. با توجه به این نکته که افزایش دما منجر به افزایش سرعت واکنش می‌گردد، در نتیجه، فرصت کافی برای رشد ذرات فراهم نمی‌شود. از این رو، در واکنش‌های حاوی نیترات منگنز بیشتر که از دمای احتراق بالاتری برخوردارند، اندازه ذرات کوچک‌تری را تشکیل شده است. این موضوع به خوبی در شکل (۹-ب تا د) به نمایش گذاشته شده است. علاوه بر این، افزایش حجم محصولات گازی آزاد شده عامل اصلی در شکل‌گیری یک ساختار متخلخل است. بر اساس نتایج نمایش داده شده در شکل (۱۰) می‌توان مشاهده کرد که در نمونه‌های مخلوط نسبت به نمونه‌های منفرد حجم گاز بیشتری آزاد شده است. این موضوع مورفولوژی اسفنجی تشکیل شده در نمونه‌های مخلوط را اثبات می‌کند. در نمونه‌ی Mn<sub>100</sub> اگرچه حجم گاز آزاد شده نسبت به سایر نمونه‌ها کمتر است اما در مقابل دمای احتراق بالاتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارد. در نتیجه به نانوذرات فرصت کافی برای رشد و بهم‌پیوستن را نمی‌دهد. به همین دلیل مورفولوژی این نمونه، به صورت رشته‌هایی متشکل از نانوذات است.



شکل ۹ تصاویر SEM سطح نانو ذرات سنتز شده مخلوط اکسید فلزی Cu-Mn در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۱ (الف) Cu<sub>100</sub>، (ب) Cu<sub>75</sub>-Mn<sub>25</sub>، (ج) Cu<sub>50</sub>-Mn<sub>50</sub>، (د) Cu<sub>25</sub>-Mn<sub>75</sub> و (ه) Mn<sub>100</sub>

جدول ۳ مشخصات اندازه بلورکها

نمونه	سوخت به اکسیدکننده				فاز
	۰.۵	۰.۷۵	۱	۱.۲۵	
	اندازه کریستالیت (نانومتر)				
100CuO	۲۴	۲۹	۱۷	-	Cu <sub>2</sub> O
75CuO-25MnO <sub>2</sub>	۲۶	۲۷	۲۱	۳۳	Cu <sub>2</sub> O
50CuO-50MnO <sub>2</sub>	-	۳۱	۱۳	۲۵	Cu <sub>2</sub> O
25CuO-75MnO <sub>2</sub>	۱۵	۳۱	۱۱	-	CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
100MnO <sub>2</sub>	-	۱۷	۱۴	۱۵	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>



شکل ۱۱ تاثیر نسبت سوخت به اکسید کننده بر اندازه بلورهای ذرات

## تقدیر و تشکر

## نتیجه گیری

در این پژوهش مخلوط اکسید فلزی Cu-Mn به روش سنتز احتراقی در محلول با استفاده از سوخت گلیسین انجام شد. نتایج

## مراجع

- [1] N. J. Szymanski, Y. Zeng, H. Huo, C. J. Bartel, H. Kim, G. Ceder, "Toward autonomous design and synthesis of novel inorganic materials", *Mater Horiz*, Vol. 8, No. 8, pp. 2169-2198, 2021.
- [2] S. M. Moosavi, K. M. Jablonka, B. Smit, "The Role of Machine Learning in the Understanding and Design of Materials", *J Am Chem Soc*, Vol. 142, No. 48, pp. 20273-87, 2020.
- [3] F. Deganello, A. K. Tyagi, "Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, Vol. 64, No. 2, pp. 23-61, 2018.
- [4] E. Carlos, R. Martins, E. Fortunato, R. Branquinho, "Solution Combustion Synthesis: Towards a Sustainable Approach for Metal Oxides", *Chemistry*, Vol.26, No. 42, pp. 9099-9125, 2020.
- [5] M. S. S. Kumar, H. V. Harini, G. Nagaraju, B. Nirmala, "Combustion synthesis CuO nanoparticles: Application to photocatalytic activity", *Materials Today: Proceedings*, Vol. 49, pp. 860-864, 2022.
- [6] M. M. Moqaddam, M. Mirjalili, J. V. Khaki, S. M. Beidokhti, "A new approach in the one-step synthesis of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>

- via a modified solution combustion procedure", Vol. 4, pp. 3909-3819, 2022.
- [7] J. O. Ighalo, P. A. Sagboye, G. Umenweke, O. J. Ajala, F. O. Omoarukhe, C. A. Adeyanju, S. Ogunniyi, A. G. Adeniyi, "CuO nanoparticles (CuO NPs) for water treatment: A review of recent advances", *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, Vol. 15, pp. 100443, 2021.
- [8] S. Behar, P. Gonzalez, P. Agulhon, F. Quignard, D. Świerczyński, "New synthesis of nanosized Cu–Mn spinels as efficient oxidation catalysts", *Catalysis Today*, Vol. 189, No. 1, pp. 35-41, 2012.
- [9] A. Sobhani, "Hydrothermal synthesis of CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CuO nanocomposite without capping agent and study its photocatalytic activity for elimination of dye pollution", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 47, No. 46, pp. 20138-20152, 2022.
- [10] Y. Pan, M. Xu, L. Yang, M. Yu, H. Liu, F. Zeng, "Porous architectures assembled with ultrathin Cu<sub>2</sub>O–Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hetero-nanosheets vertically anchoring on graphene for high-rate lithium-ion batteries", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 819, pp. 152969, 2020.
- [11] W. Lu, Y. Li, M. Yang, X. Jiang, Y. Zhang, Y. Xing, "Construction of Hierarchical Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@MnO<sub>2</sub> Core–Shell Nanofibers for Enhanced Performance Supercapacitor Electrodes", *ACS Applied Energy Materials*, Vol. 3, No. 9, pp. 8190-8197, 2020.
- [12] M. H. Kim, K. H. Cho, C. H. Shin, S. E. Kang, S. W. Ham, "Total oxidation of propane over Cu-Mn mixed oxide catalysts prepared by co-precipitation method", *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 28, No. 4, pp. 1139-1143, 2011.
- [13] A. Seubsai, M. Kahn, B. Zohour, D. Noon, M. Charoenpanich, S. Senkan, "Copper–Manganese Mixed Metal Oxide Catalysts for the Direct Epoxidation of Propylene by Molecular Oxygen", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 54, No. 10, pp. 2638-2645, 2015.
- [14] B. Saravanakumar, S. Muthu Lakshmi, G. Ravi, V. Ganesh, A. Sakunthala, R. Yuvakkumar, "Electrochemical properties of rice-like copper manganese oxide (CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles for pseudocapacitor applications", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 723, pp. 115-122, 2017.
- [15] F. Kermani, S. M. Beidokhti, J. V. Khakhi, "A simple thermodynamics model for estimation and comparison the concentration of oxygen vacancies generated in oxide powders synthesized via the solution combustion method", *Ceramics International*, Vol. 45, No. 10, pp. 13496-13501, 2019.
- [16] I. V. Morozov, K. O. Znamenkov, Yu. M. Korenev, O. A. Shlyakhtin, "Thermal decomposition of Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O at reduced pressures," *Thermochimica Acta*, Vol. 403, pp. 173–179, 2003
- [17] F. Siddique, S. Gonzalez-Cortes, A. Mirzaei, T. Xiao, M. A. Rafiq, X. Zhang, "Solution combustion synthesis: the relevant metrics for producing advanced and nanostructured photocatalysts", *Nanoscale*, Vol. 14, No. 33, pp. 11806-11868, 2022.
- [18] A. Vojdani Saghir, S. M. Beidokhti, J. Vahdati Khaki, A. Salimi, "One-step synthesis of single-phase (Co, Mg, Ni, Cu, Zn) O High entropy oxide nanoparticles through SCS procedure: Thermodynamics and experimental evaluation", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 9, pp. 2219, 2020.
- [19] A. Kumar, E. E. Wolf, A. S. Mukasyan, "Solution Combustion Synthesis of Metal Nanopowders: Nickel—Reaction

Pathways", *Chemical and Biomolecular Engineering*, Vol. 57, PP. 3473–3479, 2011.

- [20] Z. Mollaei, F. Kermani, F. Moosavi, S. Kargozar, J. V. Khakhi, S. M. Beidokhti , "In silico study and experimental evaluation of the solution combustion synthesized manganese oxide (MnO<sub>2</sub>) nanoparticles", *Ceramics International*, Vol. 48, No. 2, pp. 1659-1672, 2022.

پیوست  
واکنش‌های شیمیایی در نسبت‌های سوخت به اکسیدکننده مختلف

نمونه‌ها	سوخت به اکسیدکننده	واکنش شیمیایی
100CuO	۰/۵	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 0.555 C_2H_5NO_2 \rightarrow 0.5 CuO + 0.5 Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 1.11 CO_2 + 2.8875 H_2O + 0.7775 N_2 + 0.001 O_2$
	۰/۷۵	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 0.8325 C_2H_5NO_2 \rightarrow 0.75 CuO + 0.25 Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 1.665 CO_2 + 4.33125 H_2O + 1.16625 N_2 + 0.001875 O_2$
	۱	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 1.11 C_2H_5NO_2 \rightarrow 0.5 CuO + 0.5 Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 1.11 CO_2 + 2.8875 H_2O + 0.775 N_2 + 0.0025 O_2$
	۱/۲۵	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 1.3875 C_2H_5NO_2 \rightarrow CuO + 2.22 CO_2 + 5.775 H_2O + 1.555 N_2 + 0.2775 C_2H_5NO_2$
75CuO-25MnO <sub>2</sub>	۰/۵	$6.75Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 2.25Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 4.75C_2H_5NO_2 \rightarrow 3.375CuO + 1.125MnO_2 + 3.375Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 1.125Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 9.5CO_2 + 26.5H_2O + 6.875N_2$
	۰/۷۵	$6.75Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 2.25Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 7.125C_2H_5NO_2 \rightarrow 5.0625CuO + 1.6875MnO_2 + 1.6875Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 0.5625Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 14.25CO_2 + 39.75H_2O + 10.3125N_2$
	۱	$6.75Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 2.25Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 9.5C_2H_5NO_2 \rightarrow 6.75CuO + 2.25MnO_2 + 19CO_2 + 53H_2O + 13.75N_2$
	۱/۲۵	$6.75Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 2.25Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 11.875C_2H_5NO_2 \rightarrow 6.75CuO + 2.25MnO_2 + 2.375C_2H_5NO_2 + 19CO_2 + 53H_2O + 13.75N_2$
50CuO-50MnO <sub>2</sub>	۰/۵	$4.5Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 4.5Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 4.5C_2H_5NO_2 \rightarrow 2.25CuO + 2.25MnO_2 + 2.25Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 2.25Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 9CO_2 + 27H_2O + 6.75N_2$
	۰/۷۵	$4.5Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 4.5Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 6.75C_2H_5NO_2 \rightarrow 3.375CuO + 3.375MnO_2 + 1.125Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 1.125Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 13.5CO_2 + 40.5H_2O + 10.125N_2$
	۱	$4.5Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 4.5Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 9C_2H_5NO_2 \rightarrow 4.5CuO + 4.5MnO_2 + 18CO_2 + 54H_2O + 13.5N_2$
	۱/۲۵	$4.5Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 4.5Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 11.25C_2H_5NO_2 \rightarrow 4.5CuO + 4.5MnO_2 + 2.25C_2H_5NO_2 + 18CO_2 + 54H_2O + 13.5N_2$
25CuO-75MnO <sub>2</sub>	۰/۵	$2.25Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 6.75Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 4.25C_2H_5NO_2 \rightarrow 1.125CuO + 3.375MnO_2 + 1.125Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 3.375Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 8.5CO_2 + 27.5H_2O + 6.625N_2$
	۰/۷۵	$2.25Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 6.75Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 6.375C_2H_5NO_2 \rightarrow 1.6875CuO + 5.0625MnO_2 + 0.5625Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 1.6875Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 12.75CO_2 + 41.25H_2O + 9.9375N_2$
	۱	$2.25Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 6.75Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 8.5C_2H_5NO_2 \rightarrow 2.25CuO + 6.75MnO_2 + 17CO_2 + 55H_2O + 13.25N_2$
	۱/۲۵	$2.25Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 6.75Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 10.625C_2H_5NO_2 \rightarrow 2.25CuO + 6.75MnO_2 + 2.125C_2H_5NO_2 + 17CO_2 + 55H_2O + 13.25N_2$
100MnO <sub>2</sub>	۰/۵	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.4445 C_2H_5NO_2 \rightarrow 0.5 MnO_2 + 0.5 Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.889 CO_2 + 3.1125 H_2O + 0.72225 N_2$
	۰/۷۵	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.66675 C_2H_5NO_2 \rightarrow 0.75 MnO_2 + 0.25 Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 1.3335 CO_2 + 4.667 H_2O + 1.0833 N_2$
	۱	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.889 C_2H_5NO_2 \rightarrow MnO_2 + 1.7778 CO_2 + 2.6225 H_2O + 1.4445 N_2$
	۱/۲۵	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 1.11125 C_2H_5NO_2 \rightarrow MnO_2 + 0.22235 C_2H_5NO_2 + 1.7778 CO_2 + 6.2225 H_2O + 1.4445 N_2$