



مهندس محمدحسین قربانی
مؤلف اصلی این مقاله،
دانشجوی کارشناسی
ارشد فیزیک حالت جامد
دانشگاه زاهدان می‌باشند.

ghorbanisolid@gmail.com

بررسی سنتز و ساختار بلوری اکسیدهای منگنز

محمدحسین قربانی، عبدالمحمود داورپناه

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان

چکیده: در سال‌های اخیر، اکسیدهای فلزات واسطه، بخصوص اکسیدهای منگنز، به‌علت خواص منحصر بفرد فیزیکی و شیمیایی و کاربردهای بالقوه‌ای که در باتری‌های لیتیومی دارند، به‌شدت مورد علاقه‌ی پژوهشگران قرار گرفته‌اند. در این تحقیق، چهار نوع از اکسیدهای منگنز یعنی Mn_2O_3 ، Mn_3O_4 ، Mn_5O_8 و MnO از روش‌های سل-ژل و هم‌رسوبی سنتز شدند. به منظور بررسی ساختار بلوری و بلوری نمونه‌ها طیف‌های پراش پرتو X (XRD) تهیه و از رابطه شرر اندازه بلورک‌ها محاسبه گردید. اثر افزایش دمای کلسیناسیون بر تغییر فاز و نیز اندازه بلورک‌ها بررسی و مشاهده شد که تغییر دمای کلسیناسیون با اندازه بلورک‌ها رابطه‌ی مستقیم دارند. همچنین در مورد Mn_5O_8 تاثیر تغییر دمای کلسیناسیون از $400^\circ C$ تا $450^\circ C$ بر بلورینگی و میزان بلوری شدن نمونه بررسی شد و مشخص گردید که در دمای $400^\circ C$ ساختار بلوری به Mn_5O_8 نزدیکتر است.

کلمات کلیدی: اکسید منگنز، سل-ژل، پراش پرتو X، دمای کلسیناسیون.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، اکسیدهای فلزات واسطه، بخصوص اکسیدهای منگنز، به‌علت خواص منحصر بفرد فیزیکی و شیمیایی و کاربردهای بالقوه‌ای که در کاتالیست‌ها، تبادل یونی، جذب مولکولی و بیوحسگرها دارند، به‌شدت مورد علاقه‌ی پژوهشگران قرار گرفته‌اند [۱]. با لیتیم دار کردن اکسیدهای منگنز می‌توان به‌عنوان مواد آند در نسل جدید باتری‌های یونی-لیتیومی به منظور کاربردهای ذخیره‌سازی انرژی با کارایی بالا بهره‌مند شد. دوستدار محیط زیست بودن و ارزانی مواد اولیه‌ی اکسیدهای منگنز اهمیت خاصی به مطالعه‌ی آن‌ها بخشیده است [۲].

تاکنون شش نوع اکسید منگنز شناخته شده‌اند که از میان آن‌ها می‌توان به Mn_2O_3 ، Mn_5O_8 ، MnO و Mn_3O_4 اشاره کرد. اکسید منگنز (II) با فرمول شیمیایی MnO ، که در طبیعت به‌عنوان مواد معدنی مَنگنوسیت (Manganosite) شناخته می‌شود، قابلیت‌های پزشکی قابل توجهی در تصویربرداری ارتعاشی مغناطیسی (MRI) داراست. اکسید منگنز (II,III) با فرمول شیمیایی Mn_3O_4 ، دارای دو حالت اکسایش $+2$ و $+3$ است که در طبیعت به‌عنوان مواد معدنی هاسمنیت (Hausmannite) شناخته می‌شود. اکسید منگنز (III)، که با فرمول شیمیایی Mn_2O_3 نمایش داده می‌شود، دارای ساختار بلوری مکعبی (Cubic) و نام معدنی بیکسبایت (Bixbyite) است. اکسید منگنز (II,IV) که با فرمول شیمیایی Mn_5O_8 نمایش داده می‌شود، جامد سیاه رنگی با دو حالت اکسایش $+2$ و $+4$ است. برای تهیه‌ی نانوساختارهای منگنز اکسیدها روش‌های سل-ژل، هم‌رسوبی [۳]، سونوشیمی [۴]، هیدروترمال [۵] و... گزارش شده‌اند که در این مقاله برای ساخت Mn_2O_3 ، Mn_5O_8 ، Mn_3O_4 از روش سل-ژل و MnO از روش هم‌رسوبی استفاده شده است.

۲- سنتز و تهیه‌ی آزمایشگاهی اکسیدهای منگنز

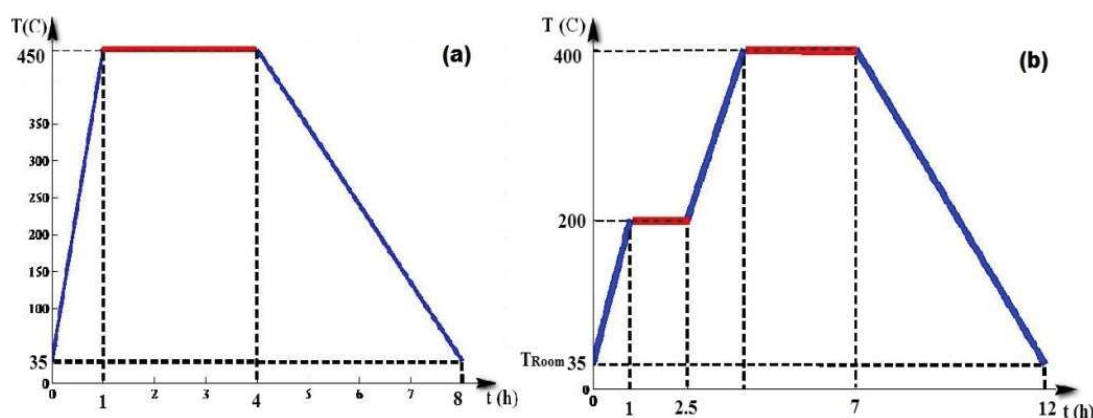
۲-۱- تهیه‌ی Mn_2O_3 ، Mn_5O_8 ، Mn_3O_4

ابتدا ۵ گرم منگنز نیتрат چهار آبه ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) در ۷۵ میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر حل گردید و سپس قطره قطره، محلول ۱ مولار سدیم هیدروکسید ($NaOH$) در دمای اتاق به محلول قبلی، که بر روی همزن مغناطیسی در حال چرخش بود، اضافه شد تا pH تقریباً ۱۳ به‌دست آید.

بعد از ۲۴ ساعت رسوب قهوه‌ای رنگ تشکیل شده، شش مرتبه با آب دوبار تقطیر شستشو و سپس در آون الکتریکی طی مدت ۱۸ ساعت در دمای ۷۰ درجه خشک شد. پودرهای خشک شده به مدت ۳ ساعت در دمای ۲۵۰ °C کلسینه شدند تا نمونه‌ی Mn_3O_4 حاصل گردد. برای تهیه Mn_2O_3 از کلسیناسیون در دمای ۸۵۰ °C به مدت ۳ ساعت در کوره‌ی الکتریکی استفاده شد. همچنین به منظور ساخت نمونه‌های Mn_5O_8 پودر خشک شده را با استفاده از کوره‌ی حرارتی، مطابق برنامه گرم کردن که در شکل ۱ آمده است، در دماهای ۴۵۰ °C و ۴۰۰ °C کلسینه شد تا به ترتیب نمونه‌های M1 و M2، که هر دو معرف Mn_5O_8 می‌باشند، حاصل شدند.

۲-۲- تهیه و ساخت MnO

ابتدا در دو بشر جداگانه ۵/۰۶ گرم پتاسیم پرمنگنات و ۳ گرم اسید آسکوربیک به ترتیب در ۱۰۰ و ۸۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر حل شدند. سپس بشر حاوی محلول بنفش رنگ پتاسیم پرمنگنات روی هم‌زن مغناطیسی گذاشته شد و در حالی که با سرعت کم تحت دمای ۶۰ °C در حال چرخش بود، قطره قطره محلول اسید آسکوربیک اضافه شد. رنگ محلول پتاسیم پرمنگنات، از بنفش به قهوه‌ای مایل به مشکی شد. پس از یک ساعت هم خوردن، رسوب جدا شد و سپس به مدت ۷ ساعت، تحت دمای ۷۰ °C در شرایط خلأ خشک شد. ایجاد خلأ علاوه بر تسریع در عمل خشک شدن، محیطی عاری از اکسیژن را فراهم و از اکسید شدن نمونه جلوگیری کرد. در مرحله‌ی کلسیناسیون، پودر خشک شده در بوتله چینی گذاشته شد و بوتله در یک محفظه فولادی قرار داده، سپس آکنده از گرافیت (کربن) شد تا از رسیدن اکسیژن به بوتله جلوگیری شود. در نهایت از کلسیناسیون در دمای ۷۰۰ °C به مدت ۶ ساعت، MnO حاصل شد.



شکل ۱- برنامه‌ی گرمایش جهت تهیه نمونه‌های (a) M1 یا (Mn_5O_8) و (b) M2 یا (Mn_5O_8) .

۳- نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس (XRD)

۳-۱- مقدمه

با استفاده از دستگاه XRD مدل D8 ADVANCE ساخت شرکت BRUKER آلمان، با طول موج $\lambda = 0.154 \text{ \AA}$ ($Cu \text{ } \alpha$), طیف پراش پرتو ایکس از نمونه‌ها تهیه شد. داده‌های حاصل، توسط نرم‌افزار X'Pert به منظور تعیین فاز و ساختار موجود در نمونه آنالیز شدند. اساس کار این نرم افزار به این صورت است که، ابتدا قله‌های موجود در طیف را شناسایی کرده و پس از مقایسه با کارتهای مرجع ($ICDD^1$), شبیه‌ترین کارت به طیف موردنظر را انتخاب می‌نماید. کارت منتخب حاوی اطلاعات مفیدی از قبیل فاز، شماره صفحات و نوع ساختار بلوری است. با استفاده از رابطه (۱)، که به فرمول شرر^۲ معروف است، اندازه‌ی بلورک‌ها^۳ تعیین شده است. t اندازه بلورک بر حسب نانومتر، β (بر حسب رادیان) پهنای نصف بیشینه، θ نصف زاویه مربوط به پیک و λ طول موج چشمه است [۶].

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

¹ International Center for Diffraction Data

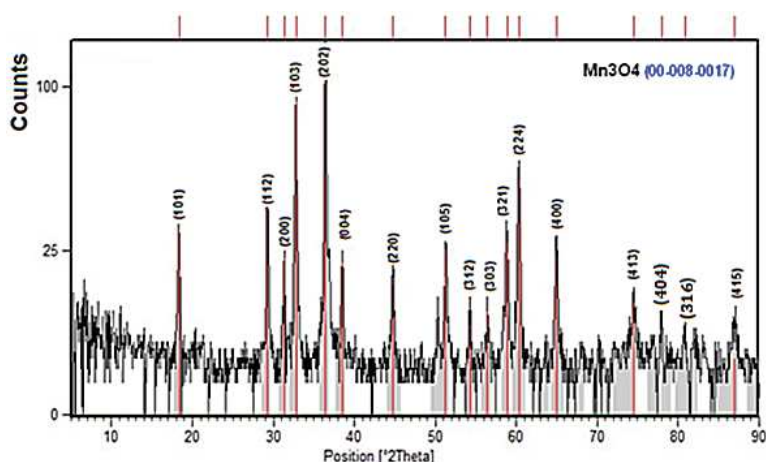
² Scherrer Formula

³ Crystallite Size

۳-۲- نتایج XRD از نمونه‌ی Mn_3O_4

شکل ۲ الگوی پراش مربوط به نمونه‌ی Mn_3O_4 را نشان می‌دهد، که با مقایسه با کارت به شماره‌ی ۰۰-۰۰۸-۰۰۱۷ (ریچموند و همکاران^۱) مشخص شده است که تمام پیک‌ها مربوط به Mn_3O_4 می‌باشند. همچنین سیستم بلوری تتراگونال^۲ با نام معدنی هاسمنیت^۳ برای این نمونه تعیین گردید. فاصله صفحات (d)^۴، در مورد سیستم بلوری تتراگونال، از معادله (۲) محاسبه گردید. hkl شماره صفحات مربوط به هر پیک، همچنین a و c ، ثابت شبکه می‌باشند که به ترتیب $5/76 \text{ \AA}$ و $9/44 \text{ \AA}$ محاسبه شدند. در جدول ۱، چهار زاویه که در آن‌ها پیک با بیشترین شدت مربوط به Mn_3O_4 اتفاق افتاده به همراه سایر اطلاعات آمده است. همچنین با استفاده از فرمول شرر میانگین اندازه بلورک‌ها حدود 32 نانومتر تخمین زده شد.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$



شکل ۲- الگوی پراش مربوط به نمونه (Mn_3O_4) با دمای کلسیناسیون 250°C به مدت ۳ ساعت

جدول ۱- داده‌های به دست آمده از الگوی پراش نمونه Mn_3O_4

hkl	موقعیت پرتو [2θ]	ارتفاع قله [cts]	پهنای در نصف شدت بیشینه [2θ]	فاصله صفحات [$\text{\AA}$]
۱۱۲	۲۹/۲۲	۴۳/۸۳	۰/۲۵	۳/۰۶
۱۰۳	۳۲/۸۲	۹۳/۲۴	۰/۲۵	۲/۷۳
۲۰۲	۳۶/۴۱	۱۱۴/۹۸	۰/۲۰	۲/۴۷
۲۲۴	۶۰/۳۲	۵۹/۵۳	۰/۳۰	۱/۵۳

۳-۳- نتایج XRD از نمونه‌ی Mn_5O_8

شکل‌های ۳ و ۴ بترتیب الگوی پراش مربوط به نمونه‌های $M1$ یا (Mn_5O_8) و $M2$ یا (Mn_5O_8) را نشان می‌دهند که با مقایسه با کارت به شماره‌ی ۰۰-۰۱۸-۰۰۸۰۱ (اوسوالد و همکاران^۵) پیک‌های متعلق به Mn_5O_8 مشخص شده‌اند. همچنین چندین پیک نیز مربوط به Mn_3O_4 و Mn_2O_3 در الگوی پراش وجود دارد که در شکل مشخص شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، تعداد پیک‌های مربوط به فاز Mn_5O_8 در نمونه‌ی $M2$ یا (Mn_5O_8) ، که مطابق برنامه زمانی شکل (b-۱) کلسیناسیون

¹ Richmond et al

² Tetragonal

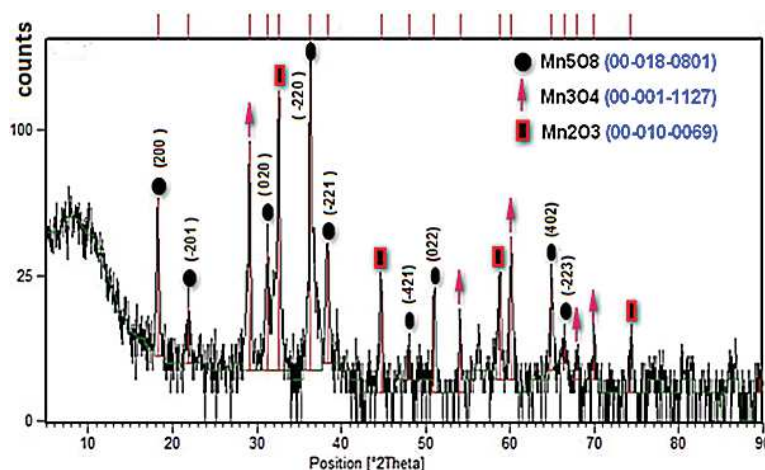
³ Hausmannite

⁴ d-spacing

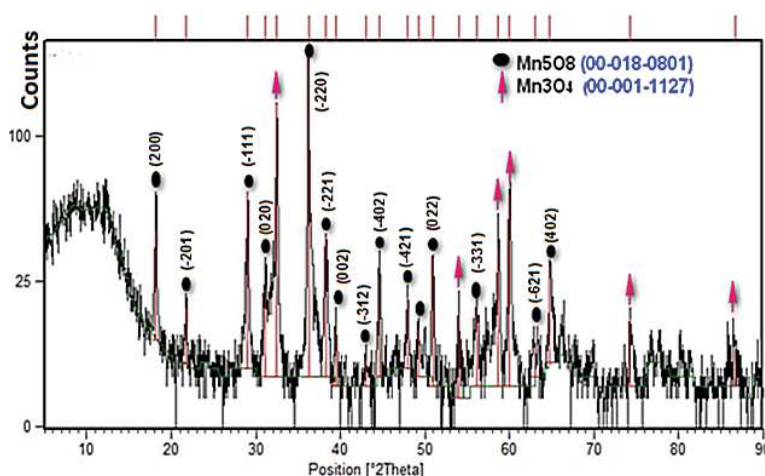
⁵ Oswald et al

صورت گرفته است، بیشتر از نمونه M1 یا (Mn_5O_8) است که در جدول‌های ۲ و ۳ موقعیت چهار پیک با بیشترین شدت، به تفکیک هر نمونه نشان داده شده است. سیستم بلوری مونوکلینیک برای نمونه‌ها تعیین گردید و برای محاسبه‌ی فاصله صفحات از رابطه‌ی (۳) استفاده شد، که مقادیر $10.34 \text{ \AA}$ ، $5.72 \text{ \AA}$ ، $4.85 \text{ \AA}$ و $10.94 \text{ \AA}$ به ترتیب برای a، b، c و β جایگذاری شدند. از فرمول شرر، میانگین اندازه بلورک‌ها برای M1 یا (Mn_5O_8) و M2 یا (Mn_5O_8) به ترتیب حدود ۳۳ و ۳۵ نانومتر تخمین زده شد.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} = \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \quad (3)$$



شکل ۳- الگوی پراش متعلق به نمونه M1 یا (Mn_5O_8) در دمای کلسیناسیون 450°C به مدت ۳ ساعت.



شکل ۴- الگوی پراش متعلق به نمونه M2 یا (Mn_5O_8) در دمای کلسیناسیون 400°C به مدت ۳ ساعت.

جدول ۲- داده‌های مربوط به چهار پیک با بیشترین شدت از الگوی پراش نمونه M1 یا (Mn_5O_8) .

hkl	موقعیت پرتو [2θ]	ارتفاع قله [cts]	پهنا در نصف شدت بیشینه [2θ]	فاصله صفحات [$\text{\AA}$]
۲۰۰	۱۸/۲۶	۵۲/۸۲	۰/۲۹	۴/۸۶
۰۲۰	۳۱/۲۹	۳۱/۰۴	۰/۲۰	۲/۸۶
-۲۲۰	۳۶/۳۰	۱۴۵/۸۵	۰/۲۵	۲/۴۷
-۲۲۱	۳۸/۳۵	۳۳/۸۱	۰/۳۹	۲/۳۵

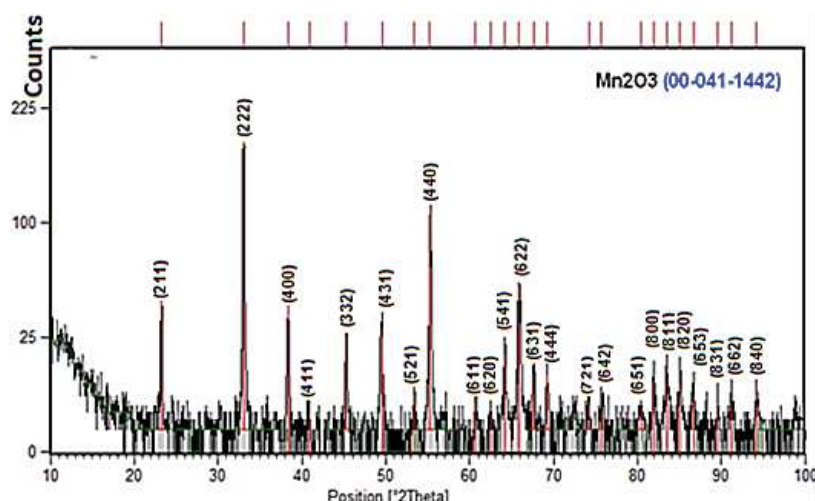
جدول ۳- داده‌های مربوط به چهار پیک با بیشترین شدت از الگوی پراش نمونه M2 یا (Mn₅O₈).

hkl	موقعیت پرتو [°2θ]	ارتفاع قله [cts]	پهنا در نصف شدت بیشینه [°2θ]	فاصله صفحات [Å]
۲۰۰	۱۸/۲۰	۳۶/۸۱	۰/۲۵	۴/۸۷
-۱۱۱	۲۹/۰۵	۶۱/۴۷	۰/۲۰	۳۲/۰۷
-۲۲۰	۳۶/۲۴	۱۷۶/۴۳	۰/۲۰	۲/۴۸
-۲۲۱	۳۸/۲۸	۴۰/۱۹	۰/۲۵	۲/۳۵

۳-۴- نتایج XRD از نمونه‌ی Mn₂O₃

مقایسه‌ی کارت به شماره ۱۴۴۲-۰۰-۰۴۱ (سویسنکی و همکاران^۱) با طیف پراش شکل ۴، مطابقت تمام پیک‌ها با Mn₂O₃ را تایید کرد. همچنین سیستم بلوری مکعبی، با نام معدنی بیکسبایت^۲ برای نمونه‌ی (Mn₂O₃) تعیین شد. از معادله‌ی (۴) و قرار دادن $a=9/40 \text{ \AA}$ فاصله صفحات تعیین و به همراه سایر اطلاعات در جدول ۴ آمده است. از فرمول شرر، میانگین اندازه بلورک‌ها حدود ۳۶ نانومتر تخمین زده شد.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (4)$$



شکل ۵- الگوی پراش مربوط به نمونه (Mn₂O₃) در دمای کلسیناسیون ۸۵۰°C به مدت ۳ ساعت

جدول ۴- داده‌های به دست آمده از الگوی پراش نمونه (Mn₂O₃).

hkl	موقعیت پرتو [°2θ]	ارتفاع قله [cts]	پهنا در نصف شدت بیشینه [°2θ]	فاصله صفحات [Å]
۲۲۲	۳۳/۰۵	۳۰۹/۹۹	۰/۲۰	۲/۷۱
۴۰۰	۳۸/۳۴	۵۲/۱۴	۰/۲۰	۲/۳۵
۴۴۰	۵۵/۲۳	۱۰۷/۳۴	۰/۲۰	۱۲/۶۶
۴۲۲	۶۵/۸۳	۵۲/۹۵	۰/۲۰	۱/۴۲

¹ Syvinski et al

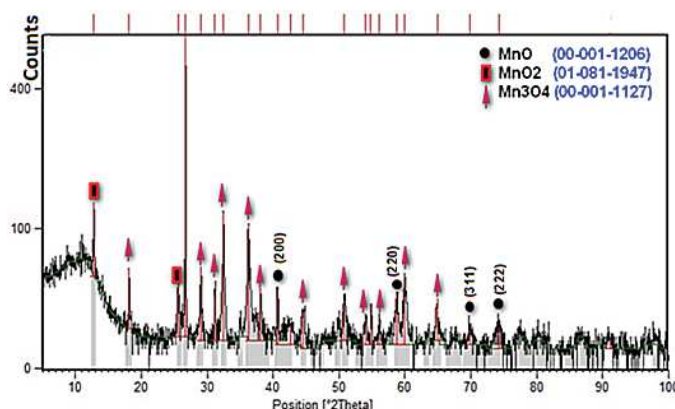
² Bixbyite

۳-۵- نتایج XRD از نمونه‌ی MnO

در شکل ۶ طیف پراش نمونه‌ی (MnO) نشان داده شده است. پیک‌ها با موقعیت $2\theta = 54/82, 42/64, 26/69$ معرف کربن می‌باشند، که در هنگام عمل کلسیناسیون در بسته کربنی ناخواسته بر روی نمونه قرار گرفته‌اند. همچنین طبق معادله‌ی (۵)، Mn_3O_4 نیز تولید شده است [۷]، که پیک‌های مربوط به این فاز نیز در شکل مشخص شده‌اند.



با استفاده از کارت به شماره ۱۲۰۶-۰۰۰۱-۰۰ (هناوال و همکاران)^۱ پیک‌های مربوط به MnO شناسایی شدند، که موقعیتشان به همراه سایر اطلاعات در جدول ۵ درج شده است. همچنین سیستم بلوری مکعبی، و نام معدنی مگنتوسایت^۲ برای این پیک‌ها تعیین شد. با قرار دادن $a=4/44\text{\AA}$ در معادله (۴) فاصله صفحات محاسبه گردید، و از رابطه‌ی شرر میانگین اندازه بلورک‌ها حدود ۲۴ نانومتر تخمین زده شد.



شکل ۶- الگوی پراش مربوط به نمونه (MnO) در دمای کلسیناسیون 700°C به مدت ۶ ساعت.

جدول ۵- داده‌های به دست آمده از الگوی پراش نمونه (MnO).

hkl	موقعیت پرتو [2θ]	ارتفاع قله [cts]	پهنا در نصف شدت بیشینه [2θ]	فاصله صفحات [$\text{\AA}$]
۲۰۰	۴۰/۶۸	۲۸/۶۱	۰/۲۵	۲/۲۲
۲۲۰	۵۸/۸۱	۲۶/۴۴	۰/۲۹	۱/۵۷
۳۱۱	۶۹/۹۲	۵/۰۸	۰/۷۹	۱/۳۴
۲۲۲	۷۴/۲۵	۶/۷۰	۰/۹۸	۱/۲۸

۴- نتیجه‌گیری

روش سل-ژل و هم‌رسوبی از آسان‌ترین و ارزان‌ترین شیوه‌ها در تهیه‌ی اکسیدهای منگنز و با استفاده از پیش‌ماده‌هایی قابل دسترس همچون نیتрат منگنز و پرمنگنات پتاسیم می‌باشند. برای شناسایی نوع اکسید منگنز و مطالعه‌ی ساختاری آن، از نمونه‌ها طیف XRD تهیه گردید و مشخص شد که سیستم‌های بلوری و ساختار بلوری در اکسیدهای منگنز با یکدیگر متفاوت می‌باشند. همچنین اثر تغییر دمای کلسیناسیون بر تغییر فاز اکسیدهای منگنز بررسی گردید و مشاهده شد که با دماهای کلسیناسیون 250°C ، 400°C و 850°C به ترتیب Mn_3O_4 ، Mn_5O_8 و Mn_2O_3 تشکیل می‌شوند. همچنین از مقایسه طیف XRD در دو دمای کلسیناسیون 400°C و 450°C مشخص گردید تعداد پیک‌های متعلق به Mn_5O_8 و در نتیجه میزان بلوری شدن در

¹ Hanawalt et al

² Magnetosite

دمای کلسیناسیون 400°C بیشتر است. در مورد MnO هر چند که در طیف XRD پیک‌های متعدد Mn_3O_4 وجود دارد، اما وجود پیک‌های متعلق به MnO به این نکته اشاره دارد که، MnO به آسانی و سریع اکسید شده و Mn_3O_4 حاصل می‌شود. لذا می‌توان با کلسیناسیون در شرایط عاری از اکسیژن (مثلا استفاده از گاز آرگون) از تشکیل پیک‌های مربوط به Mn_3O_4 جلوگیری کرد.

مراجع

- [1] M. Zheng and H. Zhang; "A simple additive-free approach for the synthesis of uniform manganese monoxide nanorods with large specific surface area"; *Nanoscale Research Letters*, Vol.8, pp.166, (2013).
- [2] D. Peng and X. Youlong; "Synthesis and performance of nano MnO as an anode material for lithium-ion batteries"; *Acta Phys. -Chim*, Vol.29, pp. 293-297, (2013).
- [3] X. Chu and H. Zhang; "Catalytic Decomposition of Formaldehyde on Nanometer Manganese Dioxide"; *Modern Applied Science*, Vol.3, pp. 177-181, (2009).
- [4] X. Kawakoa and M. Hibino; "Sonochemical synthesis of amorphous manganese oxide coated on carbon and application to high power battery"; *Journal of Power Sources*, Vol.125, pp. 85-89, (2004).
- [5] S. C. Pang and S. F. Chin; "Controlled synthesis of manganese dioxide nanostructures via a facile hydrothermal route"; *Journal of Nanomaterials*, (2011).

[6] سیمچی، ع.، "آشنایی با نانوذرات (خواص، روش‌های تولید و کاربرد)، موسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف، ص ۵۲-۵۴، (۱۳۸۷).

- [7] X., Li, L., Zhou, J., Gao, H., Miao, "Synthesis of Mn_3O_4 nanoparticles and their catalytic applications in hydrocarbon oxidation", *Powder Technology*, Vol.190, pp.234-326, (2009).

Trading & Consulting Eng
Pouya Hamrah Ceram Co. LTD

بازرگانی و مهندسی مشاور پویا همراه سرام
Pouya Hamrah Ceram Co. Ltd

نماینده انحصاری:

- سیلیکات زیرکونیم ۲ و ۵ میکرون
- بالکلی و کاتولین شسته شده
- لغاب، فریت، لوستر، پودر چاپ، رنگ (پکیج کامل)
- گلوله و لاینینگ آلومینایی ۷۵ و ۹۲ و ۹۵ درصد
- جایگزین فریت و سیلیکات زیرکونیم
- گلوله و لاینینگ فلیمیتی، کریئات باریم
- اسکاج های صنعتی، STPP، اکسید آلومینیوم
- وتروزا جهت یخته سوم
- قالب و ینج جهت انواع ماشین پرس
- الماسه های برش و ابزار ساب خشک و تر
- ماشین پولیش، بغل ساب و لبه زن خشک و تر - نانوپولیش
- رولر سرامیکی
- کوره های رولری تا ۳۵۰ متر طول، خشک کن، خط کامل تولید انواع کاشی

آدرس: تهران، تهرانپارس، خیابان رشید پیش خ ۱۲۴ غربی، ساختمان امرکسر، طبقه دوم، واحد ۱۰
تلفن: ۷۷۲۹۵۴۹۸-۹، ۷۷۸۶۰۰۷۵، ۷۷۸۷۸۵۱۸، فاکس: ۷۷۸۷۸۴۲۵
pouyahamrahceram@yahoo.com . www.phceram.com
ghazal@phceram.com . parinaz@phceram.com