



ghorbaniolid@gmail.com

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

# بررسی سنتز و ساختار بلوری اکسیدهای منگنز

محمدحسین قربانی، عبدالмحمود داورپناه

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان

**چکیده:** در سال‌های اخیر، اکسیدهای فلزات واسطه، بخصوص اکسیدهای منگنز، بعلت خواص منحصر بفرد فیزیکی و شیمیایی و کاربردهای بالقوه‌ای که در باتری‌های لیتیومی دارند، بهشت مورد علاقه‌ی پژوهشگران قرار گرفته‌اند. در این تحقیق، چهار نوع از اکسیدهای منگنز یعنی  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_5\text{O}_8$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  و  $\text{MnO}$  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  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  تأثیر تغییر دمای کلسیناسیون از  $400^\circ\text{C}$  تا  $450^\circ\text{C}$  بر بلورینگی و میزان بلوری شدن نمونه بررسی شد و مشخص گردید که در دمای  $400^\circ\text{C}$  ساختار بلوری به  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  نزدیکتر است.

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

## ۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، اکسیدهای فلزات واسطه، بخصوص اکسیدهای منگنز، بعلت خواص منحصر بفرد فیزیکی و شیمیایی و کاربردهای بالقوه‌ای که در کاتالیست‌ها، تبادل یونی، جذب مولکولی و بیوحسگرها دارند، بهشت مورد علاقه‌ی پژوهشگران قرار گرفته‌اند<sup>[۱]</sup>. با لیتیم دار کردن اکسیدهای منگنز می‌توان به عنوان 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<sup>[۲]</sup>.

تاکنون شش نوع اکسید منگنز شناخته شده‌اند که از میان آن‌ها می‌توان به  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_5\text{O}_8$ ,  $\text{MnO}$  و  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  اشاره کرد. اکسید منگنز<sup>(I)</sup> با فرمول شیمیایی  $\text{MnO}$ ، که در طبیعت به عنوان مواد معدنی منگنوسیت (Manganosite) شناخته می‌شود، قابلیت‌های پزشکی قابل توجهی در تصویربرداری ارتتعاشی مغناطیسی (MRI) دارد. اکسید منگنز<sup>(II)</sup> با فرمول شیمیایی  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ، دارای دو حالت اکسایش  $+2$  و  $+3$  است که در طبیعت به عنوان مواد معدنی هاسمنیت (Hausmannite) شناخته می‌شود. اکسید منگنز<sup>(III)</sup>، که با فرمول شیمیایی  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  نمایش داده می‌شود، دارای ساختار بلوری مکعبی (Cubic) و نام معدنی بیکسبایت (Bixbyite) است. اکسید منگنز<sup>(IV)</sup> که با فرمول شیمیایی  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  نمایش داده می‌شود، جامد سیاه رنگی با دو حالت اکسایش  $+4$  و  $+2$  است. برای تهیه‌ی نانوساختارهای منگنزاکسایدها روش‌های سل-ژل، هم‌رسوبی<sup>[۳]</sup>، سونوشیمی<sup>[۴]</sup>، هیدروترمال<sup>[۵]</sup> و... گزارش شده‌اند که در این مقاله برای ساخت  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_5\text{O}_8$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  از روش سل-ژل و  $\text{MnO}$  از روش سل-ژل و  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_5\text{O}_8$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  استفاده شده است.

## ۲- سنتز و تهیه‌ی آزمایشگاهی اکسیدهای منگنز

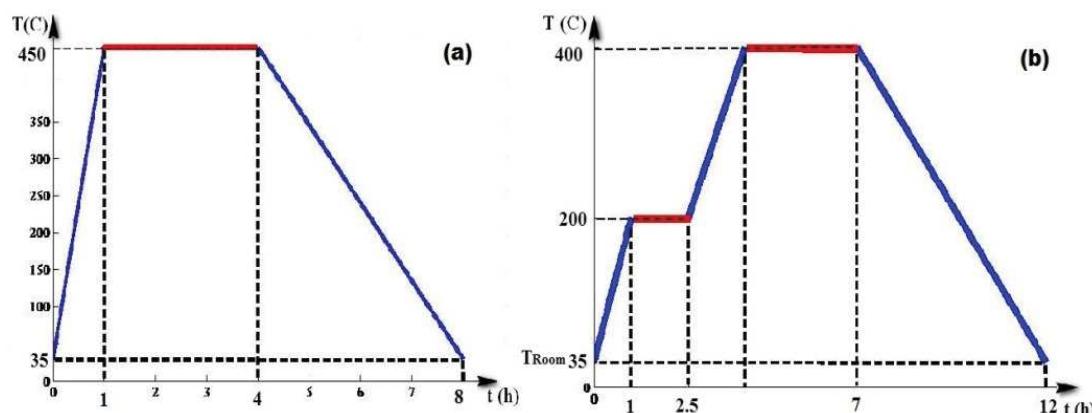
### ۲-۱- تهیه‌ی $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , $\text{Mn}_5\text{O}_8$ و $\text{Mn}_3\text{O}_4$

ابتدا ۵ گرم منگنز نیترات چهار آبه ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) در ۷۵ میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر حل گردید و سپس قطره قطره محلول ۱ مولار سدیم هیدروکسید ( $\text{NaOH}$ ) در دمای اتاق به محلول قبلی، که بر روی همزن مغناطیسی در حال چرخش بود، اضافه شد تا  $\text{pH}$  تقریباً ۱۳ بودست آید.

بعد از ۲۴ ساعت رسوب قهودای 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 کلسینیه شدند تا نمونه‌ی Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> حاصل گردد. برای تهیه Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> از کلسیناسیون در دمای ۸۵۰°C به مدت ۳ ساعت در کوره‌ی الکتریکی استفاده شد. همچنین به منظور ساخت نمونه‌های Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> 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 کلسینیه شد تا به ترتیب نمونه‌های M1 و M2، که هر دو معرف Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> می‌باشند، حاصل شدند.

## ۲-۲- تهیه و ساخت MnO

ابتدا در دو بشر جدآگانه ۵/۰۶ گرم پتاسیم پرمونگنات و ۳ گرم اسید آسکوربیک به ترتیب در ۱۰۰ و ۸۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر حل شدند. سپس بشر حاوی محلول بنفس رنگ پتاسیم پرمونگنات 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 پرمونگنات، از بنفس به قهودای 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 خلاً خشک شد. ایجاد خلاً علاوه بر تسريع در عمل خشک شدن، محیطی عاری از اکسیژن را فراهم و از اکسید شدن نمونه جلوگیری کرد. در مرحله‌ی کلسیناسیون، پودر خشک شده در بوته چینی گذاشته شد و بوته در یک محفظه فولادی قرار داده، سپس آکنده از گرافیت (کربن) شد تا از رسیدن اکسیژن به بوته جلوگیری شود. در نهایت از کلسیناسیون در دمای ۴۵۰°C به مدت ۶ ساعت، MnO حاصل شد.



شکل ۱- برنامه‌ی گرمایش جهت تهیه نمونه‌های (Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub>) (b) (Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub>) (a) M1 یا M2 یا (Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub>) .

## ۳- نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس (XRD)

### ۳-۱- مقدمه

با استفاده از دستگاه XRD مدل D8 ADVANCE شرکت BRUKER آلمان، با طول موج Cu ka ( $\lambda = 0.154 \text{ \AA}$ )، طیف پراش پرتو ایکس از نمونه‌ها تهیه شد. داده‌های حاصل، توسط نرمافزار Pert-X 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<sup>1</sup>)، 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 شر<sup>۲</sup> معروف است، اندازه‌ی بلورک‌ها<sup>۳</sup> تعیین شده است. t اندازه بلورک بر حسب نانومتر،  $\beta$  (بر حسب رادیان) پهنه‌ی نصف بیشینه،  $\theta$  نصف زاویه مربوط به پیک و  $\lambda$  طول موج چشمی است [۶].

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

<sup>1</sup> International Center for Diffraction Data

<sup>2</sup> Scherrer Formula

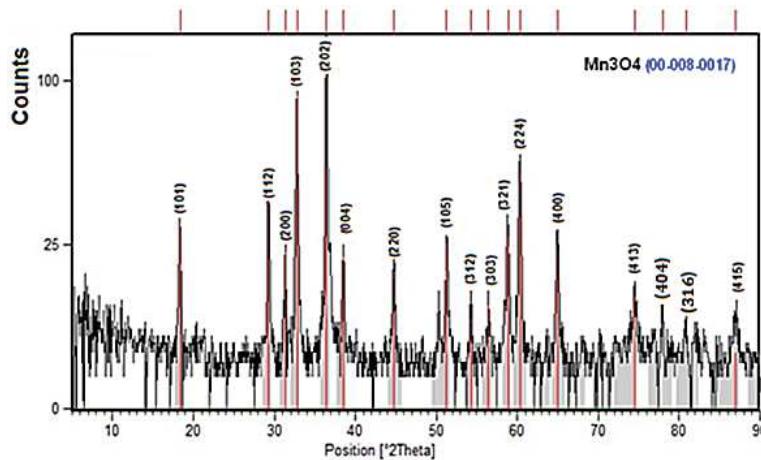
<sup>3</sup> Crystallite Size

<sup>1</sup> Richmond et al  
<sup>2</sup> Tetragonal  
<sup>3</sup> Hausmannite  
<sup>4</sup> d-spacing  
<sup>5</sup> Oswald et al

### ۲-۳-نتایج XRD از نمونه $Mn_3O_4$

شکل ۲ الگوی پراش مربوط به نمونه  $Mn_3O_4$  را نشان می‌دهد، که با مقایسه با کارت به شماره‌ی ۱۷-۰۰۰۸-۰۰۰ (ریچ蒙د و همکاران<sup>۱</sup>) مشخص شده است که تمام پیک‌ها مربوط به  $Mn_3O_4$  می‌باشند. همچنین سیستم بلوری تتراتگونال<sup>۲</sup> با نام معدنی هاسمنیت<sup>۳</sup> برای این نمونه تعیین گردید. فاصله صفحات (d)<sup>۴</sup> در مورد سیستم بلوری تتراتگونال، از معادله (۲) محاسبه گردید. شماره صفحات مربوط به هر پیک، همچنین a و c، ثابت شبکه می‌باشند که به ترتیب  $\text{Å} = 5.76$  و  $9.44$  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 شرمنگین اندازه بلورک‌ها حدود ۳۲ 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  $250^\circ\text{C}$  به مدت ۳ ساعت

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

موقعیت پرتو [ $^\circ 2\theta$ ]	ارتفاع قله [cts]	پهنا در نصف شدت بیشینه [ $^\circ 2\theta$ ]	فاصله صفحات [ $\text{\AA}$ ]	hkl
۴۳/۸۳	۰/۲۵	۴۳/۸۳	۳/۰۶	۱۱۲
۹۳/۲۴	۰/۲۵	۹۳/۲۴	۲/۷۲	۱۰۳
۱۱۴/۹۸	۰/۲۰	۱۱۴/۹۸	۲/۴۷	۲۰۲
۵۹/۵۳	۰/۳۰	۵۹/۵۳	۱/۵۲	۲۲۴

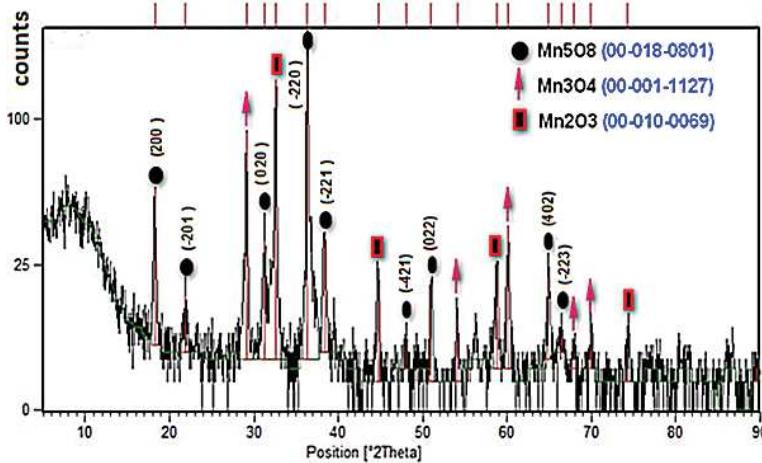
### ۳-۳-نتایج XRD از نمونه $Mn_5O_8$

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 ۱۷-۰۸۰۱-۰۰۰ (اوسلو و همکاران<sup>۵</sup>) 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 نمونه M2 یا ( $Mn_5O_8$ )، که مطابق برنامه زمانی شکل (۱-۱) کلسیناسیون

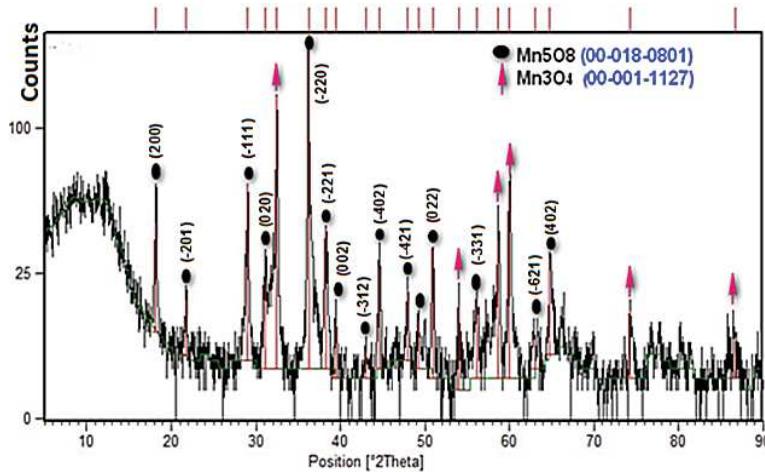
<sup>1</sup> Richmond et al  
<sup>2</sup> Tetragonal  
<sup>3</sup> Hausmannite  
<sup>4</sup> d-spacing  
<sup>5</sup> Oswald et al

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 محاسبه فاصله صفحات از رابطه‌ی (۳) استفاده شد، که مقادیر  $10.9/34\text{ \AA}$ ,  $4/85\text{ \AA}$ ,  $5/72\text{ \AA}$  و  $10.9/4\text{ \AA}$  بترتیب برای  $a$ ,  $b$ ,  $c$  و  $\beta$  جایگذاری شدند. از فرمول شرط، 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  $450^\circ\text{C}$  به مدت ۳ ساعت.



شکل ۴-الگوی پراش متعلق به نمونه M2 یا ( $Mn_5O_8$ ) در دمای کلسیناسیون  $400^\circ\text{C}$  به مدت ۳ ساعت.

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

hkl	$d$ [Å]	موقعیت پرتو [°2θ]	ارتفاع قله [cts]	پهنا در نصف شدت بیشینه [°2θ]	فاصله صفحات
200	4.86	0/29	52/82	18/26	
020	2.86	0/20	31/04	31/29	
-220	2.47	0/25	145/85	36/30	
-221	2.35	0/39	33/81	38/35	

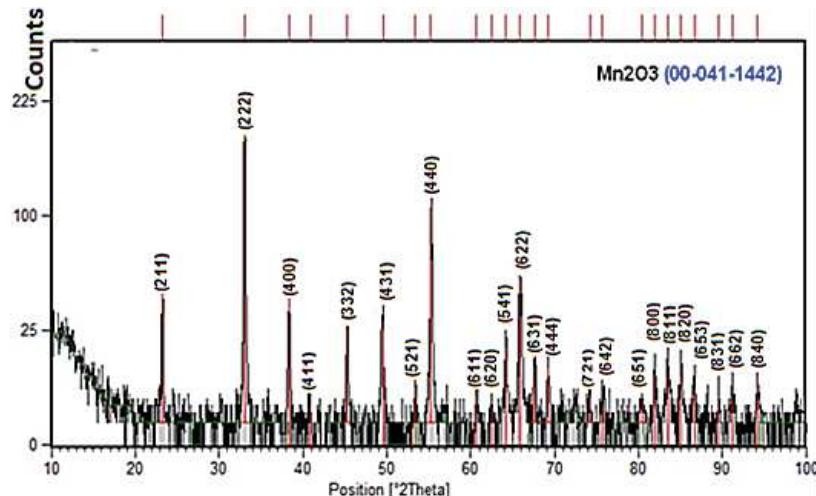
جدول ۳- داده‌های مربوط به چهار پیک با بیشترین شدت از الگوی پراش نمونه M2 یا  $(\text{Mn}_5\text{O}_8)$ .

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

#### ۴- نتایج XRD از نمونه $\text{Mn}_2\text{O}_3$

مقایسه کارت به شماره ۱۴۴۲-۰۰-۰۴۱ (سوینسکی و همکاران<sup>۱</sup>) با طیف پراش شکل ۴، مطابقت تمام پیک‌ها با  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  را تایید کرد. همچنین سیستم بلوری مکعبی، با نام معدنی بیکسپایت<sup>۲</sup> برای نمونه  $(\text{Mn}_2\text{O}_3)$  تعیین شد. از معادله‌ی (۴) و قرار دادن  $a=۹/۴۰ \text{ \AA}$  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  $(\text{Mn}_2\text{O}_3)$  در دمای کلسیناسیون  $850^\circ\text{C}$  به مدت ۳ ساعت

جدول ۴- داده‌های به دست آمده از الگوی پراش نمونه  $(\text{Mn}_2\text{O}_3)$ .

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

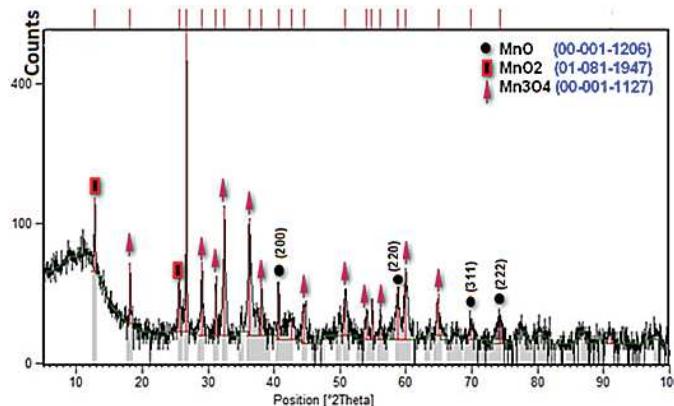
<sup>1</sup> Syvinski et al  
<sup>2</sup> Bixbyite

### ۳-۵-نتایج XRD از نمونه MnO

در شکل ۶ طیف پراش نمونه (MnO) نشان داده شده است. پیک‌ها با موقعیت  $54/82^\circ$ ,  $42/64^\circ$ ,  $26/69^\circ = 20^\circ = 20^\circ$  معرف کریں می‌باشد، که در هنگام عمل کلسیناسیون در بسته کربنی ناخواسته بر روی نمونه قرار گرفته‌اند. همچنین طبق معادله (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 ۱-۱۲۰۶ (هناولت و همکاران<sup>۱</sup>) 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<sup>۲</sup> 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  $700^\circ\text{C}$  به مدت ۶ ساعت.

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

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

### ۴-نتیجه‌گیری

روش سل-ژل و همروبوی از آسان‌ترین و ارزان‌ترین شیوه‌ها در تهیه‌ی اکسیدهای منگنز و با استفاده از پیش‌ماده‌های قابل دسترس همچون نیترات منگنز و پرمگنات پتابیمیم می‌باشد. 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  $250^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$  و  $500^\circ\text{C}$  به ترتیب  $\text{Mn}_5\text{O}_8$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  و  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  تشکیل می‌شوند. همچنین از مقایسه طیف XRD در دو دمای کلسیناسیون  $400^\circ\text{C}$  و  $450^\circ\text{C}$  مشخص گردید تعداد پیک‌های متعلق به  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  و در نتیجه میزان بلوری شدن در

<sup>1</sup> Hanawalt et al  
<sup>2</sup> Magnetosite

دماه کلسینیاسیون  $400^{\circ}\text{C}$  بیشتر است. در مورد  $\text{MnO}$  هر چند که در طیف XRD پیک‌های متعدد  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  وجود دارد، اما وجود پیک‌های متعلق به  $\text{MnO}$  به این نکته اشاره دارد که،  $\text{MnO}$  به آسانی و سریع اکسید شده و  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  حاصل می‌شود. لذا می‌توان با کلسینیاسیون در شرایط عاری از اکسیژن (مثلا استفاده از گاز آرگون) از تشکیل پیک‌های مربوط به  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  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  $\text{MnO}$  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 ۵۲-۱۳۸۷.
- [7] X., Li, L., Zhou, J., Gao, H., Miao, "Synthesis of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanoparticles and their catalytic applications in hydrocarbon oxidation", *Powder Technology*,Vol.190,pp.234-326, (2009).

