

بررسی تجربی نانوساختارهای اکسیدهای منگنز (Mn_2O_3 , Mn_2O_4 , MnO_2) و خواص مغناطیسی آنها

محمدحسین قربانی و عبدالمحمود داورپناه

گروه فیزیک، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۸/۱۵؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۵/۱/۵)

چکیده

نانوذرات اکسیدهای منگنز با استفاده از روش یاخته ژل سنتز شد. بازپخت در دمای 250°C منجر به تولید Mn_2O_4 شد، که با افزایش دمای بازپخت Mn_2O_3 نیز حاصل شد. برای تهیه MnO_2 در دمای اتاق از پتاسیم پرمنگنات و مالئیک اسید استفاده شد. ویژگی‌های ساختاری اکسیدهای منگنز با استفاده از طیف پراش پرتوی ایکس بررسی شدند و متوسط اندازه بلورک‌ها در محدوده $38-51\text{ nm}$ مشخص شد. طیف VSM به منظور بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌ها و اثر دمای بازپخت بر منحنی پسماند، χ_m متفاوتی را برای Mn_2O_3 و Mn_2O_4 نشان داد.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات اکسیدهای منگنز، یاخته-ژل، خواص مغناطیسی

۱. مقدمه

در سال‌های اخیر، اکسیدهای فلزات واسطه، به خصوص اکسیدهای منگنز، به علت خواص منحصر به فرد فیزیکی و شیمیایی و کاربردهای بالقوه‌ای که در کاتالیست‌ها، تبادل یونی، جذب مولکولی و بیوحسگرها دارند، به شدت مورد علاقه پژوهشگران قرار گرفته‌اند [۱]. با لیتیوم‌دار 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 اولیه اکسیدهای منگنز اهمیت خاصی به مطالعه آنها بخشیده است [۲].

تاکنون شش اکسید منگنز شناخته شده‌اند که از میان آنها می‌توان به MnO_2 ، Mn_2O_3 ، Mn_2O_4 اشاره کرد. منگنز (II,III) اکسید با فرمول شیمیایی Mn_2O_4 ، دارای دو حالت اکسایش +۲ و +۳ است که در طبیعت به عنوان مواد معدنی هاسمنیت^۱ شناخته می‌شود. منگنز (III) اکسید که با فرمول شیمیایی Mn_2O_3 نمایش داده می‌شود، دارای ساختار بلوری مکعبی (Cubic) و نام معدنی بیکسبایت^۲ می‌باشد. منگنز (IV) اکسید با فرمول شیمیایی MnO_2 جامدی سیاه رنگ است که با نام معدنی پایرولوسایت^۳ شناخته می‌شود. برای تهیه

۱. Hausmannite

۲. Bixbyite

۳. Pyrolusite

شده در دمای 80°C به مدت ۳ ساعت، Mn_2O_3 را نتیجه داد.

۲.۲. تهیه نانوذرات MnO_2

محلول پتاسیم پرمنگنات (KMnO_4) را با محلول مالئیک اسید ($\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_4$) در شرایط اتاق به آرامی مخلوط کردیم به گونه‌ای که نسبت مولی $\text{KMnO}_4/\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_4=3$ و $\text{pH}=7$ شد. پس از ۲۴ ساعت ژل سیاه رنگ تشکیل شده را با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ و با آب دوبار تقطیر شستشو دادیم. نمونه در گرمکن الکتریکی با دمای 60°C و مدت زمان ۲۰ ساعت خشک گردید و در نهایت بازپخت در دمای 60°C به مدت ۳ ساعت، نانوذرات MnO_2 را نتیجه داد.

برای بررسی و مشخصه‌یابی ساختار نمونه‌های به دست آمده از دستگاه پراش پرتوی ایکس (XRD) مدل D8 ساخت شرکت بروکر با طول موج $\lambda=0.154\text{ nm}$ استفاده شد. خواص مغناطیسی با استفاده از دستگاه VSM شرکت مغناطیس دقیق کویر (MDK) ساخت ایران، مورد ارزیابی قرار گرفت.

۳.۲. تجزیه و تحلیل پراش پرتوی ایکس

شکل ۱ الگوی پراش پرتوی ایکس برای نانوذرات Mn_2O_3 را نشان می‌دهد. وجود قله در طیف به بلوری شدن و منظم قرار گرفتن اتم‌ها در نمونه اشاره می‌کند. در شکل شماره صفحات میلر^۳ (hkl) برای قله‌ها نشان داده شده است. برای تجزیه و تحلیل طیف‌های پراش پرتوی ایکس از برنامه PANalytical X'Pert استفاده شد، که در مقایسه با کارت نمونه به شماره ۰۰۱۷-۰۰۰۸-۰۰۰۰ ضمن تایید Mn_2O_3 بودن نمونه، مشخص شد که قله‌های موجود در الگوی پراش، دستگاه بلوری تتراگونال با گروه فضایی $I4_1/amd$ و با نام معدنی هوسمانیت^۴ است.

شکل ۲ طرح‌واره‌ای از دستگاه بلوری تتراگونال را نشان می‌دهد که در این مورد ثابت‌های شبکه به صورت $a=5.76\text{ \AA}$ و $c=9.44\text{ \AA}$ محاسبه شدند.

نانوساختارهای منگنز اکسیدها روش‌های یاخته-ژل، هم‌رسوبی [۳]، سونوشیمی [۴]، هیدروترمال [۵] و... گزارش شده‌اند که در این مقاله از روش یاخته-ژل استفاده شده است. یاخته-ژل از جمله روش‌های فراوری نانوذرات در مایعات با روش‌های شیمیایی می‌باشد. در واقع یاخته-ژل را می‌توان متداول‌ترین روش تولید نانوذرات در فلز مایع دانست. دلیل این موضوع به سهولت روش، عدم نیاز به تجهیزات ویژه و تنوع محصولات تولیدی برمی‌گردد. به طور کلی، یاخته عبارت است از مخلوطی کلونیدی که ذرات جامد به صورت معلق در مایع قرار گرفته‌اند. کلونید مخلوط معلق است که در آن فاز توزیع شده بسیار کوچک (۱ تا ۱۰۰ نانومتر) است. در این شرایط، نیروهای موجود بین ذرات از نوع نیروهای کوتاه‌برد مانند نیروهای جاذبه و اندروالس و بارهای الکتریکی سطحی هستند. وجود این نیروهای ضعیف منجر به ایجاد حرکت براونی و تصادفی ذرات در محلول می‌شود. ژل ساختار پیوسته‌ای از مولکول‌های آلی-فلزی است که حالت کشسان دارد. معمولاً ژل محصول واکنش هیدرولیز یاخته است. در نهایت با خشک کردن و بازپخت ژل می‌توان نانومواد مطلوب را سنتز نمود [۶].

۲. بخش تجربی

۱.۲. تهیه نانوذرات Mn_2O_3 و Mn_2O_4

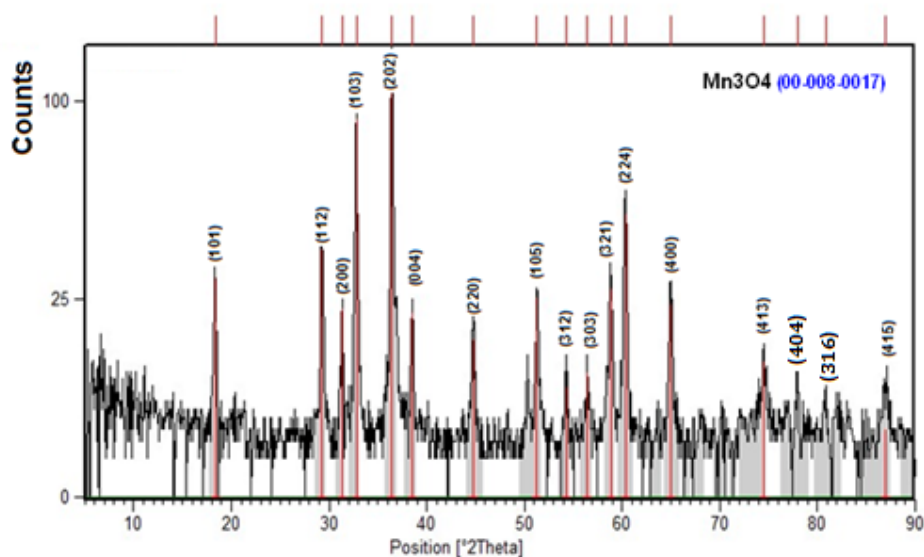
ابتدا ۵ گرم منگنز نیترات چهار آبه ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) در ۷۵ میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر حل کردیم و سپس قطره قطره، محلول ۱ مولار سدیم هیدروکسید (NaOH) را در دمای اتاق به محلول قبلی، که بر روی همزن مغناطیسی در حال چرخش بود، اضافه نمودیم تا pH تقریباً ۱۳ به دست آمد. بعد از ۲۴ ساعت، رسوب قهوه‌ای رنگ تشکیل شده، شش مرتبه با آب دوبار تقطیر شستشو و سپس در گرمکن الکتریکی طی مدت ۱۸ ساعت در دمای 70°C درجه خشک شد. پودر خشک شده را با استفاده از کوره حرارتی، به مدت ۳ ساعت، در دمای 25°C بازپخت^۲ نمودیم تا نمونه Mn_2O_3 حاصل گردید. همچنین باز پخت پودر خشک

۳. Miller indices

۴. Hausmannite

۱. Sol-Gel

۲. Annealing

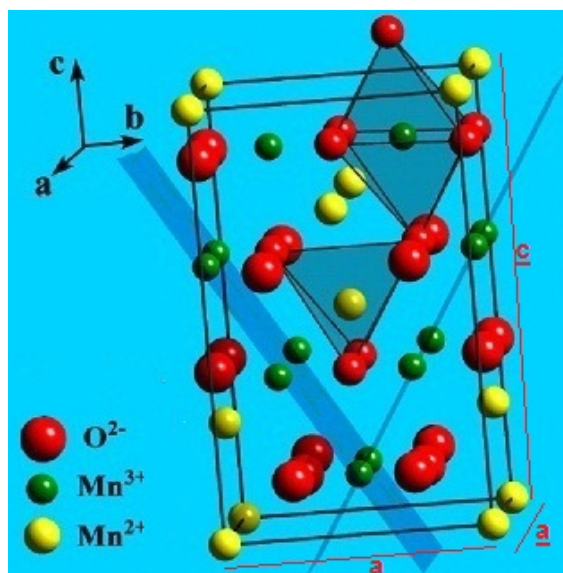


شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه Mn_3O_4 که شماره صفحات قله‌ها مشخص شده است.

دستگاه بلوری مکعبی به ضلع $a=9.40 \text{ \AA}$ به دست آمد و از آن جایی که مجموع شاخص‌های میلر زوج است پس شبکه مکعبی مرکز دار (BCC) است [۶].
با استفاده از رابطه (۱) که به فرمول شرر^۲ معروف است اندازه بلورکها^۳ را می‌توان تخمین زد. که t اندازه بلورک بر حسب نانومتر، β (بر حسب رادیان) پهنای پیک در نصف بیشینه (FWHM)، θ نصف زاویه مربوط به پیک و λ طول موج چشمه (در اینجا $\lambda=0.15406 \text{ nm}$) است.

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

با استفاده از معادله شرر و داده‌های جدول ۱، اندازه بلورکها برای نمونه‌های Mn_2O_3 و Mn_3O_4 به ترتیب 38.10 و 51.85 نانومتر تخمین زده شد که مشخص می‌شود اندازه بلورکها با دمای بازپخت رابطه مستقیم دارند. به این معنا که با افزایش دمای بازپخت از 25°C تا 80°C اندازه بلورکها نیز از 38 نانومتر به 51 نانومتر افزایش یافت. شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونیکی روبشی^۴ مربوط به Mn_2O_3 و Mn_3O_4 را



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طرحی از دستگاه بلوری تتراگونال مربوط به Mn_3O_4 [۷].

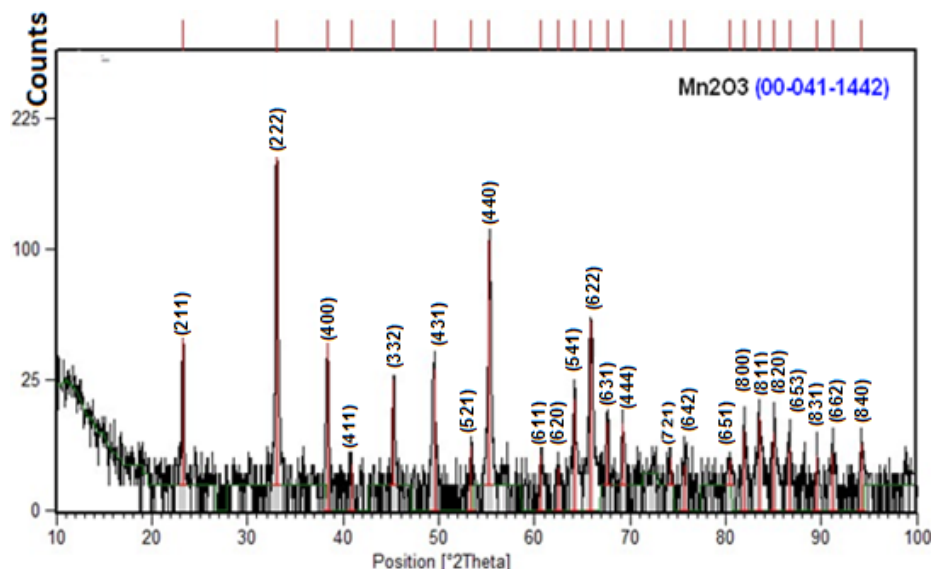
با استفاده از کارت به شماره $00-041-1442$ دستگاه بلوری مکعبی با گروه فضایی $Ia\bar{3}$ و نام معدنی بیکسایت^۱ را برای قله‌های Mn_2O_3 موجود در شکل ۳ مشخص شد. در این مورد،

۲. Scherrer formula

۳. Crystallite size

۴. Scanning Electron Microscopy

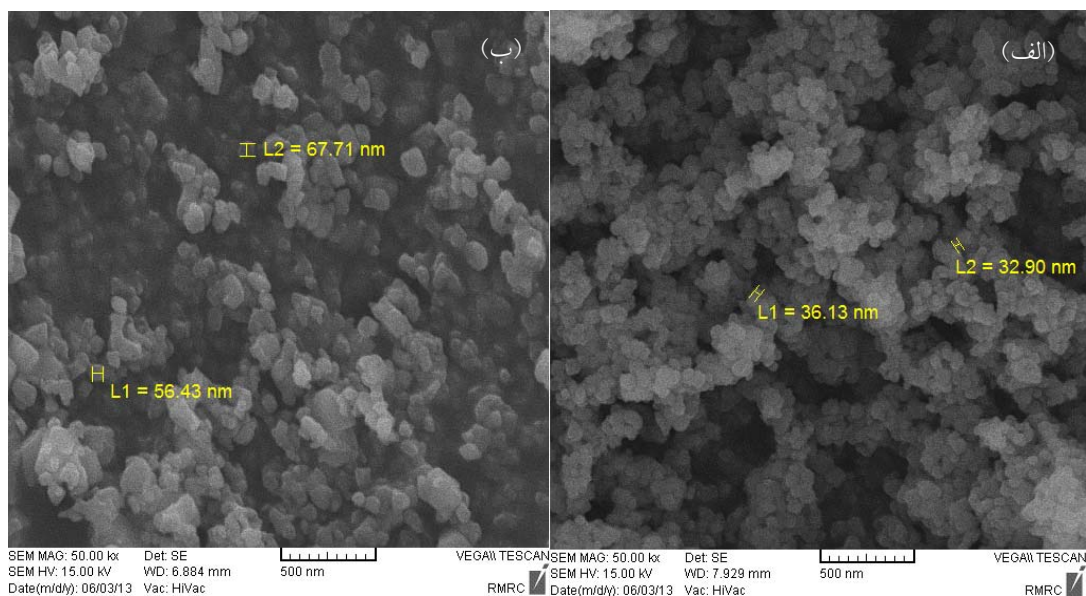
۱. Bixbyite



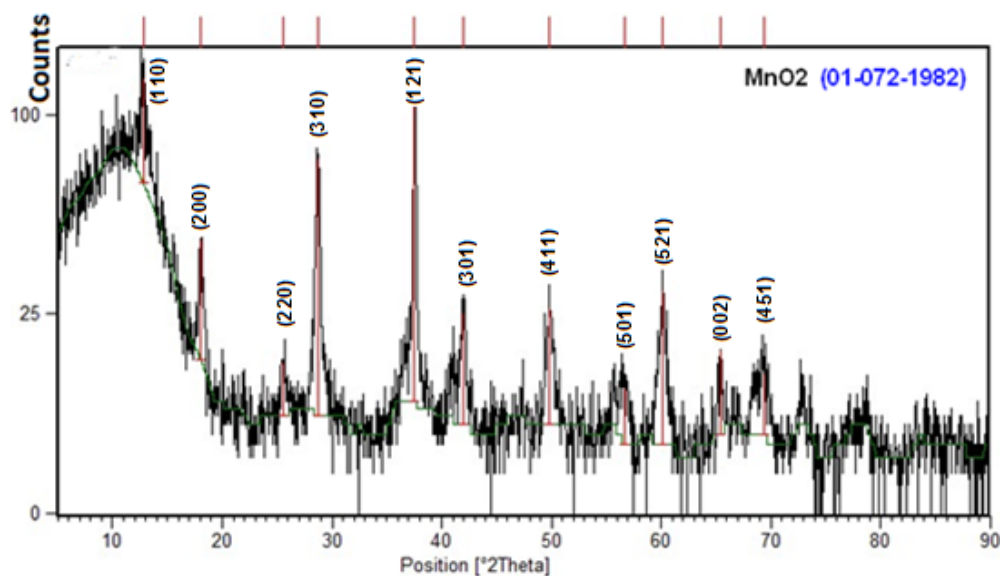
شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه Mn_2O_3 که شماره صفحات قله‌ها مشخص شده است.

جدول ۱. داده‌های حاصل از طیف پراش پرتوی ایکس نمونه‌های اکسیدهای منگنز مورد استفاده در محاسبه اندازه بلورک‌ها. پنج قله با بیشترین شدت برای هر نمونه ذکر شده است.

Mn_2O_3				
شاخص میلر (hkl)	مکان قله 2θ (°)	فاصله صفحات (Å)	FWHM 2θ (°)	میانگین اندازه بلورک (nm)
۲۰۲	۳۶٫۴۱	۲٫۴۷	۰٫۱۹	۴۷٫۱۹
۱۰۳	۳۲٫۸۲	۲٫۷۳	۰٫۲۵	۳۷٫۳۹
۲۲۴	۶۰٫۳۲	۱٫۵۳	۰٫۲۹	۳۴٫۵۷
۳۲۱	۵۸٫۸۸	۱٫۵۷	۰٫۲۹	۳۴٫۳۲
۱۱۲	۲۹٫۲۲	۳٫۰۶	۰٫۲۵	۳۷٫۰۶
Mn_2O_3				
۲۲۲	۳۳٫۰۵	۲٫۷۱	۰٫۲۰	۴۶٫۷۶
۴۴۰	۵۵٫۲۳	۱٫۶۶	۰٫۲۰	۵۰٫۵۹
۶۲۲	۶۵٫۸۳	۱٫۴۲	۰٫۲۰	۵۳٫۴۰
۴۰۰	۳۸٫۳۴	۲٫۳۵	۰٫۲۰	۴۷٫۴۶
۲۱۱	۲۳٫۲۳	۳٫۸۳	۰٫۱۵	۶۱٫۰۲
MnO_2				
۱۱۰	۱۲٫۸۰	۶٫۹۱	۰٫۲۹	۳۰٫۶۲
۲۰۰	۱۸٫۰۵	۴٫۹۱	۰٫۲۵	۳۵٫۷۴
۳۱۰	۲۸٫۷۶	۳٫۱۰	۰٫۴۹	۱۸٫۵۹
۱۲۱	۳۷٫۵۲	۲٫۴۰	۰٫۲۵	۳۷٫۲۷
۵۲۱	۶۰٫۱۷	۱٫۵۴	۰٫۳۹	۲۶٫۱۵



شکل ۴. تصویر از SEM نمونه (الف) نانوذرات Mn_2O_3 با دمای بازیخت $25^\circ C$ و (ب) نانوذرات Mn_2O_3 با دمای بازیخت $80^\circ C$.



شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه MnO_2 که شماره صفحات قله‌ها مشخص شده است.

نانومتر تخمین زده می‌شود.

۴.۲. بررسی خواص مغناطیسی

به منظور بررسی خواص مغناطیسی اکسیدهای منگنز، نمودار مغناطش بر حسب میدان مغناطیسی (H-M) با استفاده از دستگاه VSM به دست آمد. نسبت M به H با کمیت بدون واحدی تحت

نشان می‌دهد، که ضمن نانوذره بودن نمونه‌ها، روند افزایش اندازه دانه‌ها را با افزایش دمای بازیخت تایید می‌کند.

شکل ۵ طیف پراش پرتوی ایکس از نمونه MnO_2 را نشان می‌دهد که از مطابقت الگوی پراش با کارت مرجع به شماره ۰۱-۰۷۲-۱۹۸۲ دستگاه بلوری تراگونال با ثابت‌های شبکه $a=9.81 \text{ \AA}$ و $c=2.85 \text{ \AA}$ برای نمونه تعیین می‌شود. از فرمول شرر و داده‌های جدول ۱ میانگین اندازه بلورک‌ها حدود 30

۳. نتیجه گیری

با استفاده از روش یاخته-ژل، که یکی از ارزان‌ترین و مناسب‌ترین روش‌ها برای تهیه نانوذرات می‌باشد، اکسیدهای منگنز MnO_2 ، Mn_2O_3 و Mn_3O_4 از پیش‌ماده‌هایی همچون منگنز نیترات و پتاسیم پرمنگنات سنتز شد. از نتایج پراش پرتوی ایکس مشخص گردید که افزایش دمای بازپخت باعث تغییر فاز Mn_2O_3 به فاز Mn_3O_4 و نیز افزایش اندازه بلورک‌ها می‌شود که تصاویر SEM نیز این ادعا را تایید کرد. بررسی‌های مغناطیسی، ضمن پارامغناطیس بودن نمونه‌های اکسید منگنز در دمای اتاق، نشان داد که نسبت منگنز به اکسیژن با بزرگی پذیرفتاری مغناطیسی χ_m رابطه مستقیم دارد.

عنوان پذیرفتاری مغناطیسی بیان و به صورت χ_m نمایش داده می‌شود. در صورتی که $\chi_m > 0$ و از مرتبه 10^{-2} تا 10^{-5} باشد، آنگاه ماده مورد نظر پارامغناطیس است. ممان‌های دوقطبی در مواد پارامغناطیس در غیاب میدان مغناطیسی جهت‌گیری تصادفی دارند اما با اعمال میدان مغناطیسی در جهت میدان منظم می‌شوند [۸]. شکل ۶ نمودار M-H برای نمونه‌های Mn_2O_3 ، Mn_3O_4 و MnO_2 را در دمای اتاق نشان می‌دهد. با دقت در شیب نمودارها می‌توان نتیجه گرفت که تمامی نمونه‌ها در دمای اتاق خاصیت پارامغناطیس دارند. با دقت در داده‌های جدول ۲ مشخص می‌شود، که در اکسیدهای منگنز با افزایش نسبت منگنز به اکسیژن، مغناطش بیشینه شده و در نتیجه شیب نمودار، که معرف χ_m می‌باشد، افزایش می‌یابد.

مراجع

1. M Zheng and H Zhang, *Nanoscale Research Letters* **8** (2013) 166.
2. D Peng and X Youlong, *Acta Phys. Chim.* **29** (2013) 293.
3. X Chu and H Zhang, *Modern Applied Science* **3** (2009) 177.
4. X Kawakoa and M Hibino, *Journal of Power Sources* **125** (2004) 85.
5. S C Pang and S F Chin; *Journal of Nanomaterials* **2** (2011) 301.
6. ع سیم‌چی، «آشنایی با نانوذرات، خواص، روش‌های تولید و کاربرد»، موسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف (۱۳۸۷) ۸۰.
7. A V Olmos and R Redón, *Journal of Colloid and Interface Science* **291** (2005) 175.
8. W D Callister, "Materials Science and Engineering", John Wiley & Sons, Inc. (2007) 687.