

## تهیه نانومیله‌های $\beta$ - $MnO_2$ به روش هیدروترمال و بررسی اثر فرآیند گرمادهی

السویجت، فاضل نوری یعقوب<sup>۱</sup>؛ عربی، هادی<sup>۱،۲</sup>؛ قربانی، شعبانی رضا<sup>۱،۲</sup>؛ آزاد، نسرين<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> گروه فیزیک (آزمایشگاه انرژی‌های تجدیدپذیر، مغناطیس و نانوتکنولوژی)، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

<sup>۲</sup> هسته پژوهشی ذخیره سازی هیدروژن و باتری های یون -لیتیوم، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

### چکیده

در این پژوهش، نانومیله‌های  $\beta$ - $MnO_2$  به روش هیدروترمال با استفاده از سولفات منگنز تک آبه و پرمنگنات پتاسیم به‌عنوان مواد اولیه تهیه شدند. ساختار و مورفولوژی نانومیله‌های حاصل با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) بررسی شدند. نتایج پراش اشعه ایکس نشان می‌دهد که با تغییر زمان و دما در فرایند گرمادهی، بلورینگی تغییر می‌کند. تصاویر گرفته شده با میکروسکوپ الکترون روبشی تشکیل نانومیله‌های  $\beta$ - $MnO_2$  را تایید می‌کند. نمونه با دمای گرمادهی  $160^\circ C$  و مدت زمان ۶ ساعت، بیشترین بلورینگی و از لحاظ مورفولوژی دارای ساختار بهتری بود.

## Synthesis of $\beta$ - $MnO_2$ nanorods by hydrothermal method and investigation the effect of heating process time

Al-Suwachit, Fadhil Noori Yaqoob<sup>1</sup>; Arabi, Hadi<sup>1,2</sup>; Shaban Reza, Ghorbani<sup>1,2</sup>; Azad, Nasrin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of physics (Renewable energy, Magnetism and nanotechnology laboratory), Ferdowsi University of Mashhad

<sup>2</sup> Research center for hydrogen storage material and Li ion battery, Faculty of science, Ferdowsi University of Mashhad

### Abstract

In this study,  $\beta$ - $MnO_2$  nanorods were synthesized via hydrothermal method using  $MnSO_4.H_2O$  and  $KMnO_4$  as the starting materials. The structure and morphology of the prepared nanorods were investigated by using XRD and FESEM techniques. The results of XRD shows that the crystallinity changes with changing the time and temperature of the heating process. The images of FESEM confirm the formation of  $\beta$ - $MnO_2$  nanorods. The sample which was heated at  $160^\circ C$  for 6h has the best crystallinity and better morphology.

PACS No. 81

### مقدمه

ساختارهای تونلی  $1 \times 1$  و  $2 \times 2$  می باشد. کمترین فضای خالی مربوط به ساختارهای  $\gamma$ - $MnO_2$  (دارای تونل‌های  $1 \times 1$  و  $2 \times 1$ ) و  $\beta$ - $MnO_2$  (دارای تونل‌های  $1 \times 1$ ) می‌باشد [۲]. نانو ساختارهای دی‌اکسید منگنز به دلیل هزینه کم، فراوانی، سازگاری با محیط زیست و عملکرد خوب برای ذخیره انرژی به‌عنوان مواد الکتروکود ایداله برای ابرخازن‌ها، باتری‌های یون لیتیومی و باتری‌های لیتیوم-هوا بکار می‌روند. در مواد الکتروکود باتری یون-لیتیومی با ساختار نانو، بدلیل نسبت سطح به حجم زیاد، سطح تماس الکترولیت-الکتروکود و در نتیجه عملکرد توانی افزایش می‌یابد که از این نظر نانوسیم‌ها و نانومیله‌ها مورد توجه هستند. مورفولوژی نانوسیم و

در طی سال‌های زیادی، اکسیدهای منگنز به دلیل انعطاف پذیری ساختاری ویژه و حالت‌های اکسایش چندگانه‌شان ( $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ) به‌طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱].

چندین ساختار متفاوت از  $MnO_2$  وجود دارند که در شکل ۱ نشان داده شده است. همه ساختارها، توسط قرارگیری اوکتاهدرون‌های  $MnO_6$  نسبت به یکدیگر مشخص می‌شوند که منجر به فضاهای خالی متفاوتی می‌گردند.  $\delta$ - $MnO_2$  با ساختار لایه‌ای، بزرگترین فضای خالی را دارد.  $\alpha$ - $MnO_2$  دارای

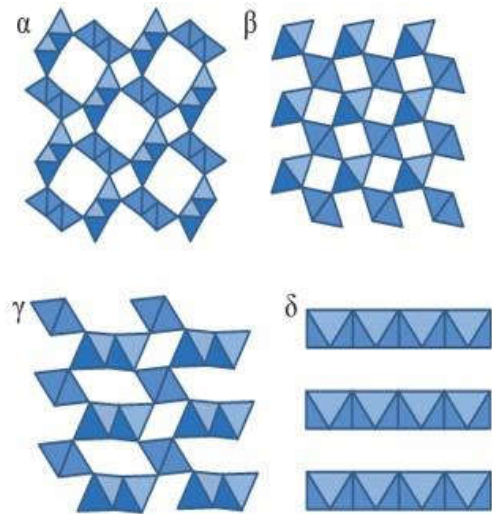
پرمنگنات پتاسیم اضافه گردید و پس از گذشت ۳۰ دقیقه محلول حاصل به تفلون ۸۰ میلی لیتری منتقل شد. پس از قراردادن تفلون داخل اتوکلاو، در آن محکم بسته و داخل آون گذاشته شد. فرآیند گرمادهی برای نمونه‌ها در دماها و زمان‌های مختلف انجام شد که به‌عنوان مثال سه نمونه به‌صورت نمونه a ( $12h-140^{\circ}C$ )، نمونه b ( $6h-160^{\circ}C$ ) و نمونه c ( $12h-160^{\circ}C$ ) مورد بررسی قرار گرفتند. مواد حاصل از فرآیند گرمادهی چندین بار با آب شستشو داده شد و در دمای  $70^{\circ}C$  به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید.

### نتایج و بحث

مشخصه‌یابی ساختاری پودرهای حاصل توسط پراش اشعه ایکس (XRD) با استفاده از دیفرکتومتر اشعه ایکس (دانشگاه دامغان، مدل D8-Advance - Bruker) با لامپ  $CuK\alpha 1$  انجام شد. همچنین از میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (پژوهشکده متالوژی رازی، مدل MIRA3TESCAN-XMU) جهت تایید مورفولوژی نانومیله‌ها استفاده شد.

الگوهای پراش حاصل با استفاده از نرم افزار Match 3 مورد بررسی قرار گرفت و تمام نمونه‌های ساخته شده از جمله نمونه‌های a، b و c با نمونه استاندارد [96-151-4118] برگرفته از بانک داده‌های COD-Inorganics مقایسه شدند. همچنین الگوهای پراش نمونه‌ها نیز با الگوی پراش مربوط به کارت ۰۷۳۵-۲۴ در مقالات نیز به آن اشاره شده است [۶]. همخوانی دارند. مطابق شکل‌های ۲، ۳ و ۴ تمامی قله‌ها مربوط به  $\beta-MnO_2$  با ساختار پایرولوسایت می‌باشند. از بررسی الگوی پراش حاصل از نمونه‌های تجربی با نمونه استاندارد، پارامتر FoM که میزان انطباق را نشان می‌دهد به‌ترتیب دارای مقادیر  $0/8149$ ،  $0/8253$  و  $0/7960$  برای نمونه‌های a، b و c می‌باشد. بدیهی است هر قدر این کمیت به ۱ نزدیک باشد میزان تطبیق بهتر است. لذا نمونه b ( $6h-160^{\circ}C$ ) از انطباق بهتری برخوردار است. در این پژوهش نسبت پرمنگنات پتاسیم به سولفات منگنز ۳:۲ در نظر گرفته شد که با کار انجام شده در مقاله [۷] که تشکیل فاز  $\beta-MnO_2$  را گزارش کرده‌اند، مطابقت دارد.

نانومیله علاوه بر نسبت زیاد سطح به حجم، مسیرهای ترابرد الکترونی یک بعدی مؤثری را فراهم می‌کنند [۳]. چندین روش از جمله کاهش ساده، واکنش شیمیایی نرم، سل-ژل، فرآیند میکروویو و روش هیدروترمال برای ساخت نانوساختارهای  $MnO_2$  پیشنهاد شده است. از بین این روش‌ها، روش هیدروترمال به دلیل کنترل آسان شکل، فرآیند ساخت آسان در مقیاس زیاد بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۴].

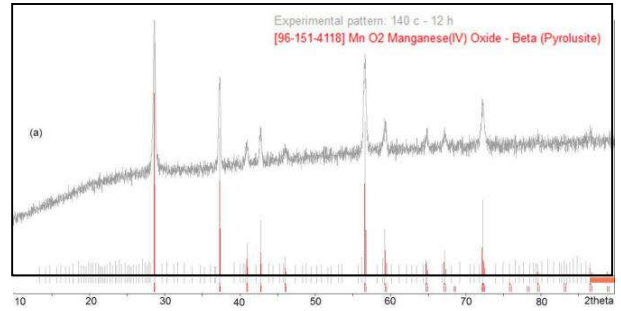
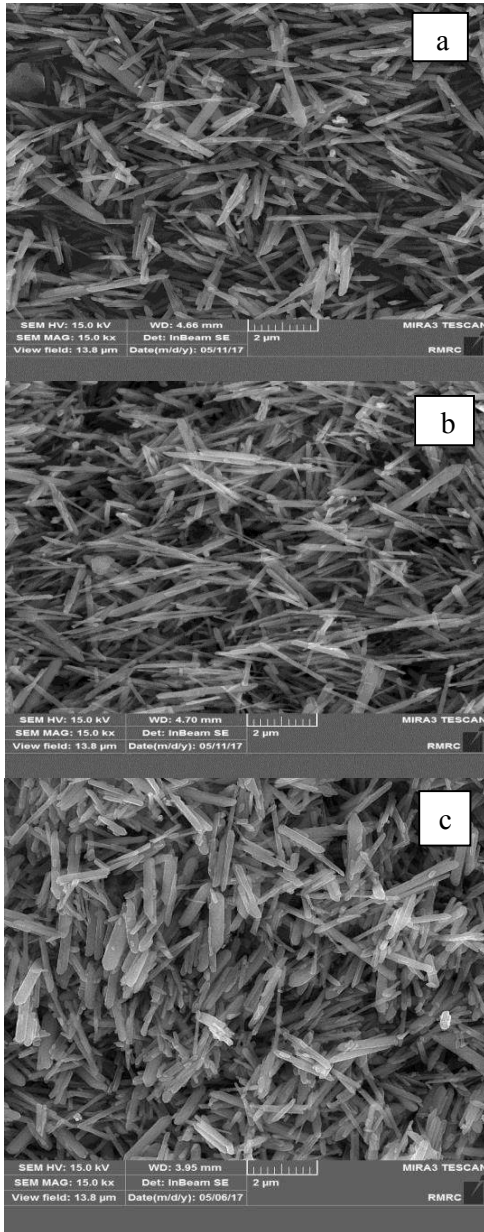


شکل ۱. ساختارهای تونلی  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$ - $MnO_2$  و لایه‌ای  $\delta$ - $MnO_2$  [۲]

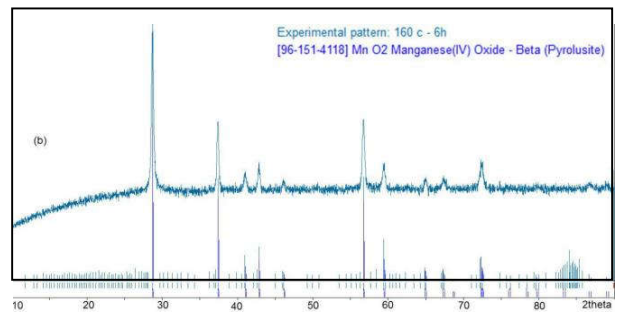
تحت شرایط هیدروترمال، ساختارهای متقارن با تونل‌های  $1 \times 1$  و  $2 \times 2$  پایدارتر از ساختارهای تقارن کمتر با تونل‌های  $2 \times 1$  می‌باشند [۵].

### روش تجربی

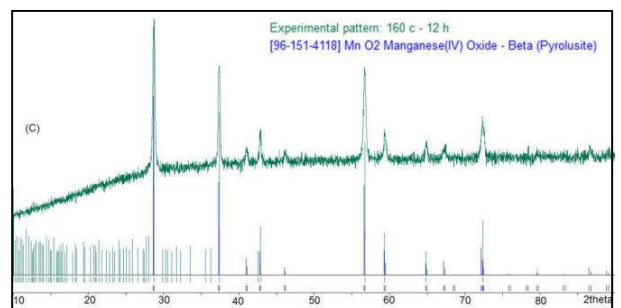
برای تهیه نانومیله‌های  $\beta-MnO_2$  به روش هیدروترمال، از سولفات منگنز و پرمنگنات پتاسیم به‌عنوان مواد اولیه و از آب یون‌زدایی شده به‌عنوان حلال استفاده کردیم. تمامی مواد با خلوص بالای ۹۸ در صد بودند که از شرکت مرک خریداری شده‌اند. ابتدا مقدار  $0/7098$  گرم از سولفات منگنز و  $0/3081$  گرم از پرمنگنات پتاسیم در ۳۰ میلی لیتر آب یون‌زدایی به‌طور مجزا با همزن مغناطیسی حل شدند. سپس محلول سولفات منگنز به محلول



شکل ۲. طرح پراش پرتوی ایکس نمونه a (۱۲h-۱۴۰ °C)



شکل ۳. طرح پراش پرتوی ایکس نمونه b (۶h-۱۶۰ °C)



شکل ۴. طرح پراش پرتوی ایکس نمونه c (۱۲h-۱۶۰ °C)

شکل ۵. تصاویر آنالیز FESEM. (a) ۱۲h-۱۴۰ °C، (b) ۶h-۱۶۰ °C، (c) ۱۲h-۱۶۰ °C، ۱۶۰ °C

تصاویر آنالیز میکروسکوپ الکترون روبشی نانومیله‌های مربوط به سه نمونه در شکل ۵ آورده شده است.

همانطور که مشاهده می‌شود نانومیله‌های تشکیل شده مربوط به نمونه با دمای  $160^{\circ}\text{C}$  و زمان ۶ ساعت نسبتاً همگن‌تر می‌باشند.

### نتیجه گیری

نانومیله‌های  $\beta\text{-MnO}_2$  به روش هیدروترمال تهیه شدند. نتایج مربوط به پراش اشعه ایکس نشان می‌دهد نمونه مربوط به دمای گرمادهی  $160^{\circ}\text{C}$  و زمان ۶ ساعت بهترین تطابق را با نمونه استاندارد دارد. همچنین نتایج میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی نیز نشان می‌دهد نانومیله‌های تشکیل شده در دمای  $160^{\circ}\text{C}$  و زمان ۶ ساعت از دو نمونه دیگر همگن‌تر می‌باشند. نانومیله‌های ساخته شده به‌عنوان ماده اولیه در ساخت ماده کاتدی  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  مورد استفاده قرار می‌گیرند.

### مراجع

- [۱] Tang W, Shan X, Li S, Liu H, Wu X, Chen Y, Sol-gel process for the synthesis of ultrafine  $\text{MnO}_2$  nanowires and nanorods, *Materials Letters*, 2014; **132**:317-21.
- [۲] Musil M, Choi B, Tsutsumi A, Morphology and Electrochemical Properties of  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, and  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  Synthesized by Redox Method, *Journal of The Electrochemical Society*, 2015; **162**:A2058-A65.
- [۳] Kim DK, Muralidharan P, Lee H-W, Ruffo R, Yang Y, Chan CK, et al, Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanorods as lithium ion battery cathodes, *Nano Letters*, 2008; **8**:3948-52.
- [۴] Wu J, Huang H, Yu L, Hu J, Controllable hydrothermal synthesis of  $\text{MnO}_2$  nanostructures, 2013; **3**:201-05.
- [۵] Wei M, Konishi Y, Zhou H, Sugihara H, Arakawa H, Synthesis of single-crystal manganese dioxide nanowires by a soft chemical process, *Nanotechnology*. 2005; **16**:245-49
- [۶] Dawei S, Hyo-Jun A, Guoxiu W, Hydrothermal synthesis of  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  and  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  nanorods as high capacity cathode materials for sodium ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**:4845.
- [۷] Xun W, Yadong L, Synthesis and Formation Mechanism of Manganese Dioxide Nanowire/Nanorods, *Chem. Eur. J.*, 2013, **9**:300-306.