

## ساخت و بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نانو ذرات $Mn_3O_4$

الهه آذیر<sup>۱</sup>، ریحانه اتفاق<sup>۱</sup>، ناصر شاه طهماسبی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>مرکز پژوهشی علوم و فناوری نانو، دانشگاه فردوسی مشهد

### چکیده

نانو ذرات  $Mn_3O_4$  با استفاده از روش هم رسوبی سنتز شد. خواص ساختاری آن، ساختار تراگونال را در پودر  $Mn_3O_4$  نشان می دهد. برای بررسی ساختاری بیشتر از تصویر برداری (TEM) استفاده شد و اندازه دانه ها در محدوده 10-30 nm به دست آمد. خواص اپتیکی این نانو ذرات با استفاده از طیف  $UV-Visible$  بررسی شد. با اندازه گیری طیف FTIR نوارهای  $Mn-O$  و گروه های هیدروکسیل مشاهده شد. گاف نواری این نانو ذرات انرژی در حدود 2 eV را نشان می دهد.

## Synthesis, Structural and Optical Properties of $Mn_3O_4$ Nanoparticle

E.Azhir<sup>1</sup>, R.Etefagh<sup>1\*</sup>, N.Shahtahmasebi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Nano Research Center, Ferdowsi University of Mashhad, Iran

### Abstract

$Mn_3O_4$  nanoparticle was synthesis by the centrifugation method. The structural and optical properties have been investigated by X-Ray diffraction (XRD) and UV –Vis spectra. The XRD pattern shows the tetragonal hausmannite structure of  $Mn_3O_4$  powder. Transmission electron microscopy (TEM) analysis demonstrated  $Mn_3O_4$  nanoparticles with an average diameter of about 10-30nm. The  $Mn_3O_4$  formation was also confirmed from FTIR studies. The  $Mn_3O_4$  nanoparticle shows a direct optical band gap of 2eV

PACS No:

### مقدمه

نانو ذرات اکسیدهای فلز رسانا خواص اپتیکی و مغناطیسی و الکتریکی بیشتری را در مقایسه با فرم توده ای خود نشان می دهد [1]. در سال های اخیر اکسیدهای منگنز با توجه به خواص الکتریکی و مغناطیسی خود کاربردهای قابل توجهی را در زمینه های علمی و تکنولوژی به دست آورده اند [2,3]. اکسیدهای منگنز به چهار حالت  $MnO$ ،  $Mn_2O_3$ ،  $Mn_3O_4$ ،  $Mn_2O$  با توجه به وجود چهار شکل اکسیداسیون متبلور می شوند [4].  $Mn_3O_4$  به عنوان یک اکسید کاربردی مهم دارای خواص مغناطیسی، تبادل یون، الکتروشیمیایی کاتالیستی است [5]. تعدادی از روش های سنتز و کنترل ساختاری برای تهیه نانو ساختارهای  $Mn_3O_4$  به-

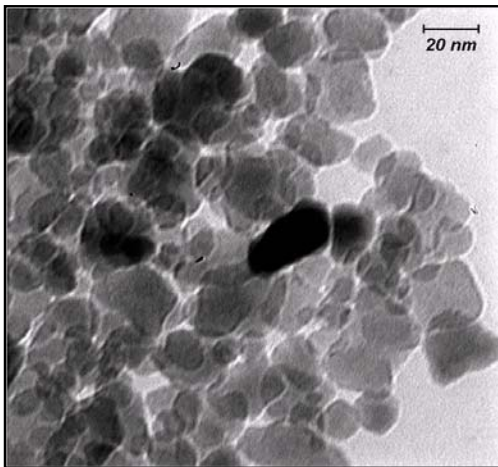
عنوان مثال هم رسوبی [6]، تجزیه گرمایی [7]، فرآیند قالب سازی [8] و سل ژل [9] می توان نام برد. در این مقاله سنتز نانو ذرات  $Mn_3O_4$  با روش سانترفیوژ انجام شده است.

### بخش تجربی

نانو ذرات اکسید منگنز با استفاده از روش سانترفیوژ سنتز شد. در تهیه محلول اولیه از 8mmol، پرمنگنات پتاسیم ( $KMnO_4$ ) و 8 mmol، از سدیم دو دی سولفات (SDS) حل شده در داخل 40mL آب دی یونیزه، استفاده شد. سپس 40mL محلول منو هیدرات هیدرازین (8mmol) را به سرعت و با استفاده از هم زن مغناطیسی به محلول اضافه شده است.

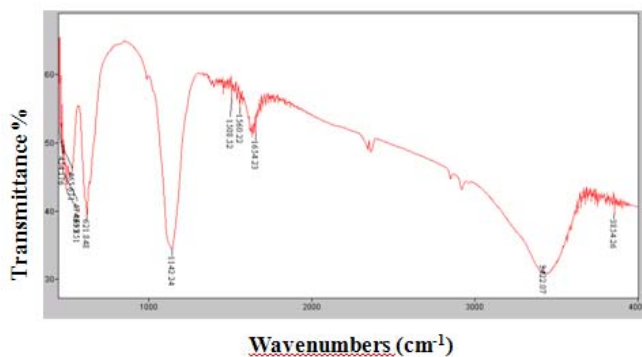
میانگین سایز بلورها با استفاده از رابطه شرر [10] در حدود 21/7nm تخمین زده شد.

برای مطالعات ساختاری بیشتر، مورفولوژی و توزیع ذرات نانو ذرات  $Mn_3O_4$  اندازه‌گیری TEM انجام شد. شکل (2) تصویر TEM برای این پودر را نشان می‌دهد. توزیع دانه‌ها به صورت غیر یکنواخت و اندازه دانه‌ها در محدوده 30-10nm می‌باشد.



شکل (2): تصویر TEM در نانو ذره  $Mn_3O_4$

شکل (3) طیف FTIR را برای نانو ذره  $Mn_3O_4$  نشان می‌دهد. این نمونه چندین پیک را در بازه 1000-1600nm و یک پیک در حدود بازه  $3100cm^{-1}$  را نشان می‌دهد پیک‌های جذبی در ناحیه 1000-1500nm نشان‌دهنده منحنی ارتعاشی نوارهای O-H متصل شده به اتم‌های Mn می‌باشد. پیک‌های FTIR در بازه 400-1000nm حضور اکسیدرئال  $MnO_6$  را مشخص می‌کند.

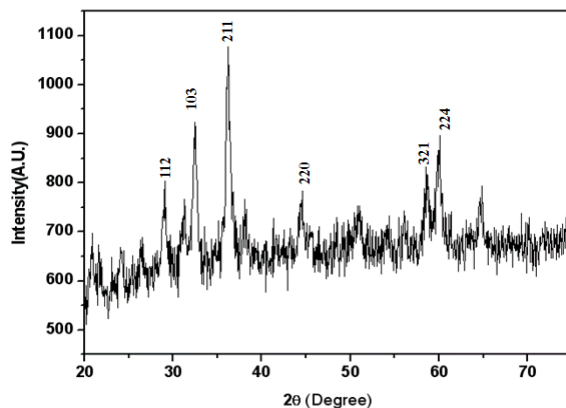


شکل (3): طیف FT-IR در نانو ذره  $Mn_3O_4$

رنگ محلول فورا از سیاه ارغوانی به سیاه/قهوه‌ای و سپس نارنجی/قهوه‌ای تغییر می‌کند. محلول به‌دست آمده در دمای  $70^\circ C$  تا 1h هم زده می‌شود. سپس محلول به‌دست آمده با استفاده از سانتریفیوژ ته نشین و جدا می‌شود. ماده به‌دست آمده دو بار با آب دی‌یونیزه و سپس یکبار با اتانول شستشو و برای خشک کردن آن از دستگاه خشک‌کن استفاده شد. برای بررسی و مشخصه‌یابی ساختار به دست آمده از دستگاه پراش پرتوی X (XRD)، مدل D8 ساخت شرکت بروکر در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه علوم پایه‌ی دامغان استفاده شده است. مطالعه ساختاری نمونه‌ها توسط میکروسکوپ عبوری روبشی TEM مدل LEO AB912 انجام شد. طیف جذبی نانو ذرات برای به‌دست آوردن گاف نمونه  $Mn_3O_4$  استفاده از دستگاه UV-vis مدل (Agilent 8453) شرکت LABOMET به‌دست آمده است. طیف FTIR نمونه‌ها با استفاده از دستگاه FTIR مدل shimadzu-4300 اندازه‌گیری شد.

### بحث و نتیجه‌گیری

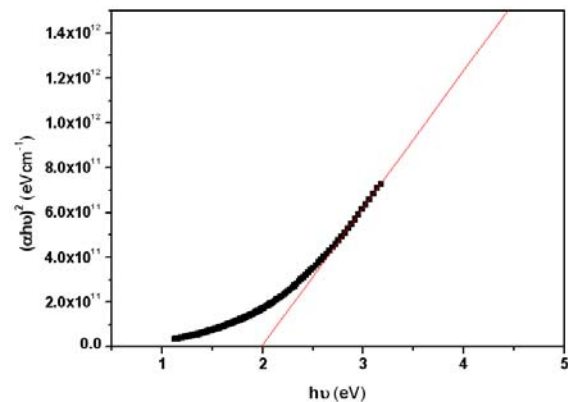
شکل (1) الگوی پراش پرتو X را برای نانو ذرات  $Mn_3O_4$  نشان می‌دهد. با توجه به پیک‌های موجود در الگوی پراش در می‌یابیم که فاز غالب hausmannite با گروه فضایی  $I4_1/amd$  است. با تشکیل ساختار  $MnO$  و  $Mn_5O_8$  فازهای مونوکلینیک و ارتورومبیک به ترتیب تشخیص داده شد.



شکل (1): طرح پراش پرتو X در نانو ذره  $Mn_3O_4$

- [3] A. Armstrong, P. Bruce, Nature 381 (1996) 499.
- [4] A. Moses Ezhil Raj, S. Grace Victoria, V. Bena Jothy, C. Ravidhas, J. Wollschläger, M. Suendorf, M. Neumann, M. Jayachandran, C. Sanjeeviraja, XRD and XPS characterization of mixed valence Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hausmannite thin films prepared by chemical spray pyrolysis technique, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 2920–2926.
- [5] Y. Yamashita, K. Mukai, J. Yoshinobu, M. Lippmaa, T. Kinoshita, M. Kawasaki, Chemical nature of nanostructures of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> on SrTiO<sub>3</sub> (1 0 0), Surf. Sci. 514 (2002) 54–59.
- [6] Ahmad, T.; Ramanujachary, K. V.; Lofland, S. E.; Ganguli, A. K. Nanorods of manganese oxalate: A single source precursor to different manganese oxide nanoparticles (MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). J. Mater. Chem. 2004, 14, 3406–3410.
- [7] Sun, X.; Zhang, Y. W.; Si, R.; Yan, C. H. Metal (Mn, Co, and Cu) oxide nanocrystals from simple formate precursors. Small 2005, 1, 1081–1086.
- [8] Jiao, F.; Harrison, A.; Hill, A. H.; Bruce, P. G. Mesoporous Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with crystalline walls. Adv. Mater. 2007, 19, 4063–4066.
- [9] Lei, S. J.; Tang, K. B.; Fang, Z.; Zheng, H. G. Ultrasonic assisted synthesis of colloidal Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles at normal temperature and pressure. Crystal. Growth Des. 2006, 6, 1757–1760.
- [10] M.-M. Bagheri - Mohaghegh, N. Shahtahmasebi, M.R. Alinejad, A. Youssefi, M. Shokooh-saremi, Solid State Sciences 11 (2009) 233-239.
- [11] Hai Yan Xu, Si Le Xu, Hao Wang, and Hui Yan, Characterization of Hausmannite Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Thin Films by Chemical Bath Deposition, Journal of The Electrochemical Society, 152\_12\_ C803-C807\_2005\_

با استفاده از داده‌های جذب، ضریب جذب  $\alpha$  با فرمول  $\alpha = 2.33A/t$  تعیین می‌شود که  $t$  ضخامت لایه است. گاف اپتیکی مستقیم ( $E_g$ ) نانو ذرات Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> که بوسیله برازش خطی نتایج در شکل (5) داده شده است و با معادله  $\alpha hv = B(hv - E_g)^{1/2}$  ارزیابی می‌شود.  $hv$  انرژی فوتون و  $B$  ثابتی است که به مشخصات ماده مورد استفاده مربوط می‌شود [11]. گاف پودر Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در شکل (4) نشان داده شده است. مقدار انرژی گاف آن در حدود 2eV تخمین زده می‌شود. انرژی گاف برای لایه نازک این ماده در حدود 2/4eV گزارش شده است.



شکل (4): نمودار انرژی گاف نانو ذره Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

## نتیجه گیری

نانو ذرات Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> با استفاده از روش ساترفیوژ تهیه شد. نمودار XRD پودر Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> فاز غالب hausmannite را با جهت ارجح (211) نشان می‌دهد. در اندازه‌گیری TEM آمورف بودن زمینه و وجود دانه‌هایی در ابعاد 10-30 nm مشخص شد. این نانو ذرات جذب بالایی را از خود نشان می‌دهند و گافی در حدود 2eV دارند. در اندازه‌گیری طیف FTIR حضور نوار Mn-O و همچنین گروه‌های هیدروکسیل مشاهده شد.

## مراجع

- [1] Y. Koseoglu, F.F. Yildiz, G.S. Alvarez, M. Toprak, M. Muhammed, B. Aktas, Phys. Status Solidi (b) 42 (2005) 1712.
- [2] A. Olmos, R. Redon, G. Gattorno, M. Zamora, F. Leal, A. Osorio, J. Saniger, J. Colloid Sci. 291 (2005) 175.