

## Synthesis of Manganese Oxides via the Solution Combustion\*

Research Article

Mahsa Mohammadi Moqaddam<sup>1</sup>  
Mostafa Mirjalili<sup>2</sup> Jalil Vahdati Khaki<sup>3</sup>  
Sahar Mollazadeh<sup>4</sup>

### 1-Introduction

In recent years, many researchers have been drawn to manganese oxides ( $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ , and  $MnO$ ) because of their potential physicochemical applications. Among manganese oxides, manganese dioxide ( $MnO_2$ ), with its diverse crystal structures ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\lambda$ ,  $\epsilon$ ) and controllable morphology, can be applied for applications in the field of catalysts, particularly in the environmental sector including water treatment. As one of the various crystal structures mentioned above,  $\alpha$ - $MnO_2$  with its one-dimensional tunnel structure and basic formula  $A_{2-x}Mn_{8-y}X_{16}$  (A, is an ion such as  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$  or  $Na^+$ , and X represents  $O^{2-}$  or  $OH^-$ ) has attracted a great deal of attention. In which,  $K_xMn_8O_{16}$  as a cathodic material, has many applications in catalytic issues. To this day, many methods including hydrothermal, sol-gel, ball-mill and wet-method have been suggested to synthesize  $K_xMn_8O_{16}$  with various amounts of K. These techniques have considerable disadvantages such as high temperature, being expensive, and time consuming.

This study has focused on one-step solution combustion synthesis of manganese dioxide. Solution combustion synthesis (SCS) involves a rapid self-sustained exothermic reaction between fuel and oxidizer which leads to the production of solid well crystalline foamy material.  $MnO_2$  is stable at low temperatures, which leads to a challenging process through SCS. Also, variable parameters including adiabatic temperature, the amount of stabilizer, type of fuel and  $\phi$  (the ratio between capacities of reductive and oxidizer agents) have been considered to reach  $MnO_2$ . In addition, the effect of adding  $K^+$  and  $Na^+$  as stabilizer cations was studied.

### 2-Experimental

Manganese (II) nitrate tetrahydrate ( $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  >99%, Merck, Germany), potassium chloride, sodium chloride ( $KCl$ ,  $NaCl$  > 99%, Dr.M, Iran) and urea ( $CH_4N_2O$  >99%, Neutron, Iran) were utilized as precursors. The synthesis procedure was carried out according to the following three systems:

- 1- Stoichiometric system using glycine and urea as fuels with  $\phi = 1$  was applied (samples G-1 and U-1).
- 2- Non-stoichiometric system with various  $\phi$  ratios for glycine (samples G-0.15, G-0.25, G-0.5, G-1 and G-2) and urea (samples U-0.15, U-0.25, U-0.4, U-0.5, U-0.6, U-0.8, U-1 and U-2) was applied.

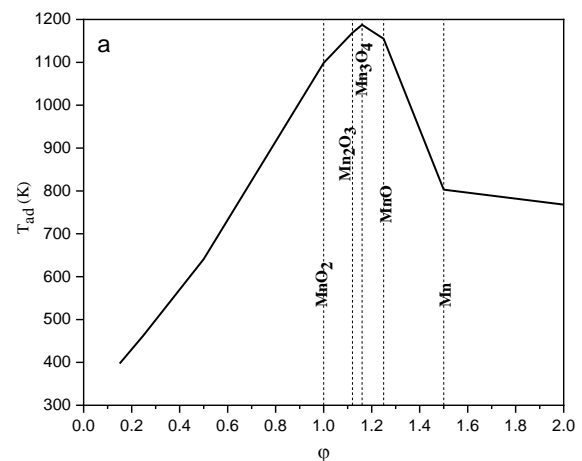
- 3- System using urea with  $KCl$  and  $NaCl$  as the stabilizer of  $\alpha$ - $MnO_2$  phase in various K/Mn ratios: (samples U-0.15-KCl-0.174, U-0.15-KCl-0.034, U-0.25-KCl-0.006 and U-0.25-KCl-0.0259, U-0.25-KCl-0.0058, U-0.25-KCl-0.259, U-0.15-NaCl-0.22, U-0.15-NaCl-0.04, U-0.25-NaCl-0.37, U-0.25-NaCl-0.07, U-0.25-NaCl-0.04, U-0.25-NaCl-0.007, U-1-NaCl-4.40, U-1-NaCl-5.56, U-1-NaCl-5.95, U-1-NaCl-6.69).

The desired amounts of precursors were firstly dissolved in 7 mL of deionized water according to conditions mentioned in the above three systems. The solution was then magnetically stirred to achieve a homogenous solution. The obtained solution was poured into an alumina crucible and heated. The solution was heated until water was evaporated and a gel formed. Then combustion reaction was ignited resulting in the formation of nano powders. Afterwards, the product was filtered and rinsed with deionized water for several times. Finally, the powder was oven dried at 60 °C. Also, heat treatment was carried out for some of samples.

### 3-Results and discussion

Fig.1, illustrates the dependency of adiabatic temperature on the  $\phi$  values for glycine and urea fuels. As indicated in Fig. 1, the adiabatic temperature decreases with deviating the  $\phi$  ratio from the value related to the production of  $Mn_3O_4$  ( $\phi = 1.16$ ). The comparison between Fig. 1(a) and (b) shows that the adiabatic temperatures of the reactions are generally lower when urea is used as fuel.

Aiming to show stability of  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $MnO$  and  $Mn$ , the equilibrium oxygen pressure was calculated by HSC chemistry software. As shown in Fig.2, in an ambient atmosphere ( $P_{O_2} = 0.21 atm$ ),  $MnO_2$  is stable up to 755 K; while  $Mn_2O_3$  and  $Mn_3O_4$  are stable at 755-1172 K and 1172-1853 K, respectively.



\* Manuscript received: 12 February 2022; Revised, 27 April 2022, Accepted, 17 May 2022.

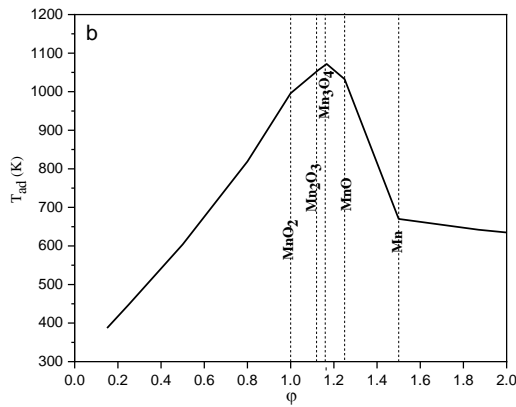
<sup>1</sup> MSc Student, Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashad.

<sup>2</sup> Corresponding Author, Associate Professor, Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashad.

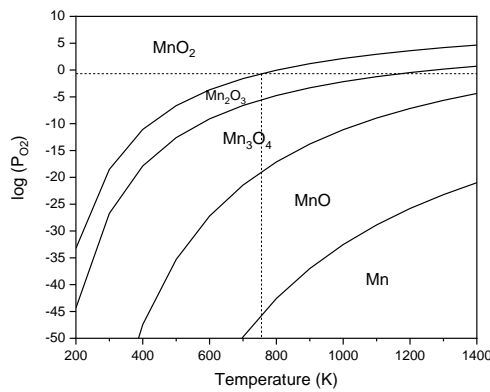
Email: mirjalili@um.ac.ir

<sup>3</sup> Professor, Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashad.

<sup>4</sup> Associate Professor, Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashad.

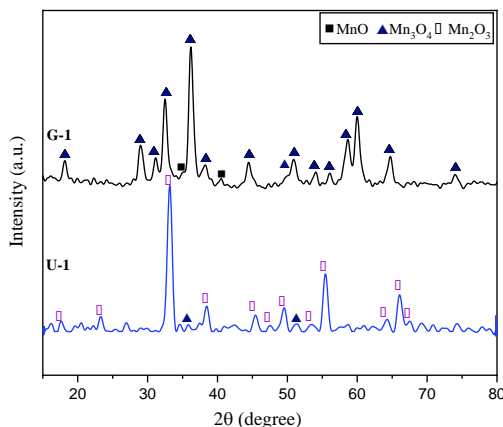


**Figure 1. The adiabatic temperatures of the reactions using (a) glycine, and (b) urea versus  $\phi$  value.**



**Figure 2. Stability regions of different manganese oxides.**

Fig. 3 shows the XRD patterns of synthesized powders according to the conditions mentioned for system 1 (samples G-1 and U-1). According to Fig. 3, sample G-1 dominantly is consisted of  $Mn_3O_4$  (ICDD 24-0734) accompanied by traces of  $MnO$  (ICDD 075-0626); whereas, sample U-1 has a high amount of  $Mn_3O_4$  with traces of  $Mn_2O_3$  (ICDD 041-1442).



**Figure 3. XRD patterns of synthesized manganese oxides at  $\phi=1$  condition.**

As indicated by XRD patterns, sample G-2 contained  $Mn_3O_4$  and  $MnO$  oxides. Based on the XRD patterns associated with sample G-1,  $Mn_3O_4$  is the dominant oxide. Results showed a dominant phase of  $Mn_2O_3$  in samples G-0.15, G-0.25, and G-0.5. As the  $\phi$  value decreased from 1

to 0.15, less reductive condition and lower adiabatic temperature of the system led to  $Mn_2O_3$  formation. Although low  $\phi$  values and adiabatic temperatures provide favorable conditions for the formation of  $MnO_2$ , there was no evidences of  $MnO_2$  in the XRD patterns, even for sample G-0.15. Accordingly, further experiments were conducted using urea fuel. However, the XRD pattern of Sample U-1 indicated that  $Mn_2O_3$  was the dominant oxide while  $Mn_3O_4$  and  $MnO$  were dominant oxides in sample U-2. Contrary to expectations,  $Mn_3O_4$  was revealed in samples U-0.4, U-0.6, and U-0.8. The unexpected behavior can be explained by the dissimilar conditions of urea evaporation during heating. This phenomenon was not observed in the samples synthesized by glycine due to its higher boiling point. Also, it was found that by decreasing the  $\phi$  value from 0.5 to 0.4, 0.25 and 0.15, a decline in the reductive condition and the adiabatic temperature of the system has occurred. Thus, the oxides with higher valences such as  $Mn_2O_3$  and  $MnO_2$  have gradually formed. Consequently, in samples U-0.15 and U-0.25, predominant amount of  $MnO_2$  formed in two polymorph types of  $\beta$ - $MnO_2$  (ICDD 24-0735) and  $\alpha$ - $MnO_2$  (ICDD 44-0141). It should be noted that adding  $KCl$  and  $NaCl$  as stabilizers of  $\alpha$ - $MnO_2$ , did not have any considerable effect on the transformation of  $\beta$ - $MnO_2$  to  $\alpha$ - $MnO_2$ . Heat treatment of the synthesized products at 500 °C has led to the formation of  $Mn_2O_3$ .

#### 4-Conclusions

The one-step synthesis of multiple forms of manganese oxides especially  $MnO_2$  was carried out using the solution combustion synthesis (SCS) method. To examine the effects of fuel type, stabilizer, and fuel ratio on the morphology and phase composition of the final product, the synthesis was conducted using glycine and urea as fuel and  $KCl$  and  $NaCl$  as stabilizer. The production of combination of  $\alpha$ - $MnO_2$  and  $\beta$ - $MnO_2$  phases, were attained using urea at fuel-lean conditions ( $\phi = 0.15, 0.25$ ). Furthermore, the same result was obtained by adding  $NaCl$  and  $KCl$  at  $\phi = 0.15, 0.25$ .

## سنتز اکسید های منگنز به روش احتراق در محلول\*

مقاله پژوهشی

مهسا محمدی مقدم<sup>(۱)</sup> مصطفی میرجلیلی<sup>(۲)</sup> جلیل وحدتی خاکی<sup>(۳)</sup> سحر ملازاده<sup>(۴)</sup>

**چکیده** در طول سالیان متممادی، اکسیدهای منگنز ( $MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4, MnO$ ) به طور قابل توجهی، علاقه‌ی محققان زیادی را به خاطر خواص فیزیکی-شیمیایی و کاربردهای بالقوه‌ای که دارند، جذب کرده‌اند. در میان اکسیدهای منگنز، دی‌اکسید منگنز در چندین حالت بلوری مختلف ( $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \lambda$ ) وجود دارد که ساختار بلوری به مقدار زیادی، خواص  $MnO_2$  شامل خواص مغناطیسی، شناسایی‌های الکترو شیمیایی، جذب مولکولی را تعیین می‌کند. تاکنون، روش‌های متفاوتی جهت سنتز این مواد استفاده شده است. در تحقیق حاضر، روش تک‌مرحله‌ای سنتز احتراقی در محلول به منظور سنتز اکسید های مختلف منگنز و به ویژه  $MnO_2$  پیشنهاد شده است. هدف از تحقیق حاضر، بررسی تأثیر نوع سوخت، نسبت بین ظرفیت عناصر احیا کننده و ظرفیت عناصر اکسید کننده ( $\phi$ )، دمای آدیباتیک و مقدار افزودنی‌ها بر پایداری ساختار اکسیدهای منگنز، است. در این تحقیق، تأثیر تغییر متغیرهای روش سنتز احتراقی در محلول بر سنتز نانو ذرات تک فاز  $MnO_2$  نیز مورد بررسی قرار گرفت. سپس آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) و آنالیز ریز ساختاری FE-SEM از ذرات سنتز شده، گرفته شدند. تحقیقات انجام شده بیانگر این است که شرایط بهینه برای سنتز، استفاده از سوخت اوره و در شرایط  $\phi = 0.15$  و  $0.25$  است. همچنین، تأثیر عملیات حرارتی و افزودنی بر بلورینگی ذرات سنتز شده در شرایط مختلف، مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حاکی از آن بودند که عملیات حرارتی منجر به افزایش بلورینگی نمونه‌ها می‌شود و استفاده از نمک‌ها در مقادیر کم ( $0.01$  و  $0.05$  گرم)، بر پایداری اکسید های منگنز مؤثر بودند. نتایج تحقیق حاضر نشان دادند که سنتز اکسید های مختلف منگنز با چالش‌هایی روبرو است، که در تحقیق حاضر به صورت تک‌مرحله‌ای و با کمک سنتز احتراقی در محلول، با موفقیت انجام شد.

**واژه های کلیدی** اکسید های منگنز، سنتز احتراقی در محلول، اوره، گلايسين، عملیات حرارتی

### مقدمه

محققان زیادی را به سبب خواص فیزیکی-شیمیایی و کاربرد های بالقوه، به خود جذب کرده‌اند. در میان اکسید های منگنز، دی اکسید منگنز ( $MnO_2$ ) به دلیل دارا بودن ساختار های بلوری مختلف ( $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \lambda, \epsilon$ )، مورفولوژی قابل کنترل و ساختار های غنی از اکسیژن، کاربرد های بالقوه ای در زمینه‌ی کاتالیست‌ها بخصوص در زمینه‌ی محیط زیست شامل اکسیداسیون رنگ‌ها در آب و حذف فلزات سنگین دارد [5-8].

در میان ساختارهای بلوری مختلف  $MnO_2$ ،  $\alpha-MnO_2$  با ساختار تونلی یک بعدی، مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. فرمول کلی  $\alpha-MnO_2$  بصورت  $A_{2-x}Mn_{8-y}X_{16}$  (A، شامل یون هایی مانند  $Li^+$ ،  $K^+$ ،  $NH_4^+$  یا  $Na^+$ ، بوده و X، نشان دهنده‌ی  $O_2^-$  یا  $OH^-$  می‌باشد) است، که کاتیون های بزرگ در داخل تونل‌ها قرار گرفته و توسط ۸ اتم اکسیژن احاطه شده اند. در این میان، نوع کریستومیلین  $\alpha-MnO_2$  با فرمول  $Mn_8O_{16}$  به عنوان یک ماده‌ی

نانو مواد با ابعاد کمتر از 100 nm، با توجه به ویژگی های منحصر به فرد خود، بیش از ۲۰ سال مورد توجه بوده‌اند. این مواد، در شاخه‌های مختلف صنعت از جمله میکروتکنولوژی، بیوتکنولوژی، پوشش‌های سطحی برای وسایل الکترونیکی و همچنین دستگاه‌های ذخیره و تبدیل انرژی مانند سلول‌های سوختی، کاربرد دارند. به عنوان مثال، از آنجاکه نانو مواد نسبت به مواد مشابه خود، توانایی تف جوشی بالاتری دارند، افزودن آن‌ها به ترکیبات سرامیکی دانه درشت، به منظور تقویت ویژگی های پیوند سرامیک، یک روش رایج است. همچنین، نانو مواد با خاصیت کاتالیستی، دارای اکتیویته ی بالایی هستند [1-4].

در طول سالیان متممادی، اکسید های منگنز ( $MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4, MnO$ ) بطور قابل توجهی، توجه

\* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۰/۱۱/۴ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۱/۳/۱۶ می‌باشد.

(۱) فارغ التحصیل کارشناسی ارشد مهندسی مواد دانشگاه فردوسی مشهد.

(۲) نویسنده مسئول: استادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه فردوسی مشهد.

(۳) استاد گروه مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه فردوسی مشهد.

(۴) استادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه فردوسی مشهد.

منظور تولید اکسید های منگنز، از نیترات منگنز ۴ آبه  $(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} > 99\%, \text{Merck})$ ، به عنوان اکسید کننده در فرآیند سنتز استفاده گردید. همچنین جهت بررسی تاثیر نوع سوخت بر تبلور فاز های مورد نظر، از سوخت های مختلف گلايسين  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 > 99\%, \text{SAMCHUN})$  و اوره  $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})$  (Neutron)  $> 99\%$  استفاده شد. بررسی تاثیر حضور رقیق کننده ها بر تولید ساختار فاز آمورف  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ ، با  $\text{NaCl}$  و  $\text{KCl}$  انجام شد. بر اساس واکنش های موازنه شده ذکر شده در جدول (۱)، مقادیر مطلوب از هر پیش ماده (نیترات و سوخت) در کمینه میزان آب دیونیزه (۷ میلی لیتر) حل شده و مخلوط مذکور توسط استیرر هم زده شد، تا محلولی یکنواخت بدست آید. به منظور انجام فرآیند سنتز، محلول نهایی روی هات پلیت با دمای  $300^\circ \text{C}$  قرار گرفت. به منظور بررسی تاثیر نوع سوخت، نوع و مقدار رقیق کننده و نسبت سوخت به اکسید کننده ( $\phi$ ) بر تبلور اکسید های مختلف منگنز، در سیستم های پیش رو، فرآیند سنتز در شرایط مختلف انجام شد. شرایط سیستم ها برترتیب در جداول (۱ و ۲) نوشته شده اند.

سیستم های مورد استفاده در تحقیق حاضر:

ابتدا به منظور بررسی تاثیر نوع سوخت بر تبلور اکسید های مختلف منگنز، از سوخت های اوره و گلايسين در نسبت استوکیومتری واکنش ( $\phi = 1$ ) استفاده شد.

با توجه به نتایج واکنش ها در حالت تئوری، سنتز  $\text{MnO}_2$  در شرایط استوکیومتری با موفقیت انجام نشد؛ لذا به بررسی تاثیر پارامتر  $\phi$  پرداخته شد. در این حالت، سنتز در مقادیر ۱ و ۰/۵، ۰/۲۵، ۰/۱۵،  $\phi = 0/15$  برای سوخت گلايسين و برای اوره در مقادیر ۱ و ۰/۸، ۰/۶، ۰/۴، ۰/۲۵، ۰/۱۵،  $\phi = 0/15$  انجام شد. در نهایت، برای برخی از نمونه های سنتز شده تحت شرایط مختلف، عملیات حرارتی انجام شد.

با توجه به عدم موفقیت سنتز فاز خالص  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  در سیستم های پیشین و با در نظرگیری اثر رقیق کنندگی نمک ها، تصمیم گرفته شد تا نمک های کلرید سدیم و کلرید پتاسیم در شرایط مختلف به سیستم واکنش افزوده شوند. علاوه بر این، برخی از نمونه های سنتز شده، در شرایط مختلف تحت عملیات حرارتی نیز قرار گرفتند.

کاتدی توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است. نانو مواد  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  حاوی یون  $\text{K}^+$  در زمینه های کاتالستی، جذب-جدایش و تبادل یونی بسیار مورد توجه می باشد [9,10].

تاکنون، به جهت سنتز ساختار  $\text{K}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  روش های متفاوتی از جمله هیدروترمال، سل-ژل، روش رطوبتی و روش آسیا کاری پیشنهاد شده اند، که از میان این روش ها، روش هیدروترمال بیشترین استفاده را داشته است. همچنین، در تحقیقی روش های سل-ژل و حل کردن اسیدی، به منظور سنتز  $\text{K}_{1.2}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  و  $\text{K}_{1.3}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  برای کاربرد های الکترو کاتالستی استفاده شده اند [10]. در تحقیق دیگری، نوع کریپتومیلین ساختار تونلی اکسید منگنز ( $\text{K}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ ) با مقادیر مختلف  $\text{K}$  توسط روش هیدروترمال، سنتز شدند [14]. روش های سنتز نام برده شده، معایبی از جمله زمان طولانی واکنش، دمای بالا، تجهیزات گران قیمت که منجر به افزایش هزینه های تولید می شوند، را دارند. بنابراین، در تحقیق حاضر با تمرکز بر روش سنتز تک مرحله ای، تلاش بر کاهش هزینه های تولید شد. سنتز احتراقی در محلول، شامل یک واکنش به شدت گرمای خودپیش رونده در محلول هایی از نیترات های فلز و سوخت های متفاوت می باشد. این روش سنتز با داشتن مزایایی همچون توانایی رسیدن به دمای بالا، احتراق در مدت زمان کوتاه و طولانی نبودن زمان واکنش، توجه بسیاری از محققان را به منظور سنتز ساختارهایی با ویژگی های مختلف جلب کرده است [10-14].

در این تحقیق، اکسید های مختلف منگنز بصورت ترکیبی با کمک روش سنتز احتراقی در محلول، سنتز شدند. در میان اکسید های مختلف منگنز،  $\text{MnO}_2$  بر خلاف سایر اکسید ها  $(\text{MnO}, \text{Mn}_3\text{O}_4, \text{Mn}_2\text{O}_3)$ ، در دماهای پایین پایدار است، که این قضیه سنتز این اکسید را با استفاده از روش سنتز احتراقی در محلول، که یک روش دما بالا است، چالش برانگیز می کند. بنابراین، در این روش پارامتر های متفاوتی مانند دمای آدیاباتیک، مقدار ماده ی پایدار کننده، نوع سوخت مورد استفاده و مقدار  $\phi$  که بصورت نسبت بین ظرفیت عوامل احیایی و ظرفیت عوامل اکسیدی تعریف می شود، به منظور رسیدن به ترکیبات مورد نظر، کنترل شدند. علاوه بر این، تاثیر کاتیون های پایدار کننده، شامل  $\text{K}^+$  و  $\text{Na}^+$  از طریق روش سنتز احتراقی در محلول، بررسی شد.

## روش تحقیق

مواد مورد استفاده و نحوه انجام سنتز. در این تحقیق به

جدول ۱ شرایط واکنش های انجام شده در سیستم های مختلف

φ	واکنش شیمیایی	کد نمونه	سیستم
1	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.889 C_2H_5NO_2 = MnO_2 + 1.778 CO_2(g) + 6.222 H_2O(g) + 1.444 N_2(g)$	G-1	1
1	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 1.333 CH_4N_2O = MnO_2 + 1.333 CO_2(g) + 6.667 H_2O(g) + 2.333 N_2(g)$	U-1	
0.15	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.200 CH_4N_2O = 0.150 MnO_2 + 0.200 CO_2(g) + 0.350 N_2(g) + H_2O(g) + 0.850 Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	U-0.15	2
0.25	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.333 CH_4N_2O = 0.250 MnO_2 + 0.333 CO_2(g) + 0.583 N_2(g) + 1.667 H_2O(g) + 0.750 Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	U-0.25	
0.4	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.5332 CH_4N_2O = 0.4 MnO_2 + 0.5332 CO_2(g) + 2.6664 H_2O(g) + 0.9332 N_2(g) + 0.6 Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	U-0.4	
0.5	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.6 CH_4N_2O = 0.5 MnO_2 + 0.6 CO_2(g) + 3.3 H_2O(g) + 1.1 N_2(g) + 0.5 Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	U-0.5	
0.6	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.7998 CH_4N_2O = 0.6 MnO_2 + 0.7998 CO_2(g) + 3.9996 H_2O(g) + 1.3998 N_2(g) + 0.4 Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	U-0.6	
0.8	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 1.0664 CH_4N_2O = 0.8 MnO_2 + 1.0664 CO_2(g) + 5.3328 H_2O(g) + 1.8664 N_2(g) + 0.2 Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	U-0.8	
2	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 2.667 CH_4N_2O = MnO_2 + 1.333 CO_2(g) + 6.667 H_2O(g) + 2.333 N_2(g) + 1.333 CH_4N_2O$	U-2	
0.15	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.133 C_2H_5NO_2 = 0.150 MnO_2 + 0.266 CO_2(g) + 0.934 H_2O(g) + 0.216 N_2(g) + 0.850 Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	G-0.15	
0.25	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.222 C_2H_5NO_2 = 0.250 MnO_2 + 0.444 CO_2(g) + 1.555 H_2O(g) + 0.361 N_2(g) + 0.750 Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	G-0.25	
2	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 1.778 C_2H_5NO_2 = MnO_2 + 1.778 CO_2(g) + 6.222 H_2O(g) + 1.444 N_2(g) + 0.889 C_2H_5NO_2$	G-2	
0.15	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.333 CH_4N_2O + 0.174 KCl = 0.250 MnO_2 + 0.333 CO_2(g) + 0.583 N_2(g) + 1.667 H_2O(g) + 0.750 Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.174 KCl$	U-0.15-KCl-0.174	3
0.15	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.333 CH_4N_2O + 0.034 KCl = 0.250 MnO_2 + 0.333 CO_2(g) + 0.583 N_2(g) + 1.667 H_2O(g) + 0.750 Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.034 KCl$	U-0.15-KCl-0.034	
0.25	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.333 CH_4N_2O + 0.006 KCl = 0.250 MnO_2 + 0.333 CO_2(g) + 0.583 N_2(g) + 1.667 H_2O(g) + 0.750 Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.006 KCl$	U-0.25-KCl-0.006	
0.25	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.333 CH_4N_2O + 0.030 KCl = 0.250 MnO_2 + 0.333 CO_2(g) + 0.583 N_2(g) + 1.667 H_2O(g) + 0.750 Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.030 KCl$	U-0.25-KCl-0.0295	

0.25	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.333 CH_4N_2O + 0.059 KCl = 0.250 MnO_2 + 0.333 CO_2(g) + 0.583 N_2(g) + 1.667 H_2O(g) + 0.750 Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.059 KCl$	U-0.25-KCl-0.058	
0.25	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.333 CH_4N_2O + 0.295 KCl = 0.250 MnO_2 + 0.333 CO_2(g) + 0.583 N_2(g) + 1.667 H_2O(g) + 0.750 Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.295 KCl$	U-0.25-KCl-0.295	
	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.333 CH_4N_2O + 0.22 NaCl = 0.250 MnO_2 + 0.333 CO_2(g) + 0.583 N_2(g) + 1.667 H_2O(g) + 0.750 Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.22 NaCl$	U-0.15-NaCl-0.22	
0.15	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.333 CH_4N_2O + 0.04 NaCl = 0.250 MnO_2 + 0.333 CO_2(g) + 0.583 N_2(g) + 1.667 H_2O(g) + 0.750 Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.04 NaCl$	U-0.15-NaCl-0.04	
0.25	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.333 CH_4N_2O + 0.37 NaCl = 0.250 MnO_2 + 0.333 CO_2(g) + 0.583 N_2(g) + 1.667 H_2O(g) + 0.750 Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.37 NaCl$	U-0.25-NaCl-0.37	
0.25	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.333 CH_4N_2O + 0.07 NaCl = 0.250 MnO_2 + 0.333 CO_2(g) + 0.583 N_2(g) + 1.667 H_2O(g) + 0.750 Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.07 NaCl$	U-0.25-NaCl-0.07	
0.25	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.333 CH_4N_2O + 0.04 NaCl = 0.250 MnO_2 + 0.333 CO_2(g) + 0.583 N_2(g) + 1.667 H_2O(g) + 0.750 Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.04 NaCl$	U-0.25-NaCl-0.04	
0.25	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.333 CH_4N_2O + 0.007 NaCl = 0.250 MnO_2 + 0.333 CO_2(g) + 0.583 N_2(g) + 1.667 H_2O(g) + 0.750 Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 0.007 NaCl$	U-0.25-NaCl-0.007	
1	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 1.333 CH_4N_2O + 4.40 NaCl = MnO_2 + 1.333 CO_2(g) + 6.667 H_2O(g) + 2.333 N_2(g) + 4.40 NaCl$	U-1-NaCl-4.40	
1	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 1.333 CH_4N_2O + 5.56 NaCl = MnO_2 + 1.333 CO_2(g) + 6.667 H_2O(g) + 2.333 N_2(g) + 5.56 NaCl$	U-1-NaCl-5.56	
1	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 1.333 CH_4N_2O + 5.95 NaCl = MnO_2 + 1.333 CO_2(g) + 6.667 H_2O(g) + 2.333 N_2(g) + 5.95 NaCl$	U-1-NaCl-5.95	
1	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 1.333 CH_4N_2O + 6.69 NaCl = MnO_2 + 1.333 CO_2(g) + 6.667 H_2O(g) + 2.333 N_2(g) + 6.69 NaCl$	U-1-NaCl-6.69	

جدول ۲ شرایط عملیات حرارتی نمونه های سنتز شده در سیستم های دوم و سوم

سیستم	کد نمونه	دمای عملیات حرارتی	زمان عملیات حرارتی
2	G-0.25-Ht-500-24	۵۰۰ °C	۲۴ ساعت
	U-0.25-Ht-500-24		
	U-0.15-Ht-500-24		
	U-0.15-Ht-50-48	۵۰ °C	۴۸ ساعت
	U-0.15-Ht-100-48	۱۰۰ °C	
	U-0.15-Ht-150-48	۱۵۰ °C	
	U-0.15-Ht-250-48	۲۵۰ °C	

	۳۵۰ °C	U-0.15-Ht-350-48	
	۳۸۰ °C	U-0.25-Ht-380-48	
۲ ساعت	۱۵۰ °C	U-KCl-0.174-Ht-150-2	3
		U-KCl-0.058-Ht-150-48	
۴۸ ساعت	۳۸۰ °C	U-KCl- 0.029-Ht-380-48	
		U-KCl- 0.006-Ht-380-48	
		U-NaCl- 0.007-Ht-380-48	

به منظور مطالعه‌ی تأثیر دما، تغییرات نسبت سوخت به اکسیدکننده و افزودنی‌ها بر ریزساختار و مورفولوژی ذرات سنتز شده، پودرهای سنتز شده و همچنین پودرهای عملیات حرارتی شده در کوره، توسط دستگاه TESCAN BRNO-Mira3 LMU تحت آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) قرار گرفتند.

## نتایج و بحث

### بررسی جنبه‌های ترمودینامیکی

محاسبه دمای آدیاباتیک. بررسی جنبه‌های ترمودینامیکی روش سنتز احتراقی در محلول، اطلاعات مفیدی نظیر پیشروی یا عدم پیشروی سنتز از نظر ترمودینامیکی را در اختیار پژوهشگر قرار می‌دهد. این اطلاعات سیستم بهینه برای سنتز محصول مورد نظر را با تعیین پارامترهای اصلی مانند نوع سوخت، نسبت سوخت به اکسیدکننده و... معرفی می‌کند. یکی از پارامترهای مهم، دمای آدیاباتیک ( $T_{ad}$ ) ناشی از فرآیند احتراق است که بصورت تئوری محاسبه می‌شود. دمای آدیاباتیک بیانگر بیشینه‌ی دمای حاصل از فرآیند احتراق در سیستمی بی در و است، با فرض اینکه در فرآیند احتراق هیچ بخشی از گرما در محیط آزاد نشده و دمای احتراق به بیشترین مقدار خود برسد، محاسبه می‌شود. دمای آدیاباتیک را با استفاده از رابطه (۱) محاسبه می‌شود:

مشخصه یابی نمونه‌های سنتز شده. در این پژوهش، برای محاسبه‌ی دمای آدیاباتیک (Tad) واکنش‌های سنتز، در حضور سوخت‌های مختلف و همچنین در نسبت‌های سوخت به اکسیدکننده متفاوت، از نرم افزار HSC chemistry 6.0 استفاده گردید. ذکر این نکته حائز اهمیت است، که به علت موجود نبودن اطلاعات ترکیب  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  در بانک داده‌های نرم افزار، در محاسبات انجام شده جهت بدست آوردن دمای آدیاباتیک، ترکیب  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  نوشته شد که مقادیر بدست آمده با این ترکیب، به علت بیشتر بودن تعداد مولکول‌های آبی که دارد، کمتر هستند. علاوه بر این، میزان نیترات یا سوخت باقیمانده در واکنش‌های مربوط به سنتز در شرایط  $\phi = 1/16$  یا  $\phi = 1/16$  که به علت تغییر در نسبت سوخت به اکسیدکننده به وجود می‌آیند، از روش‌های سینتیکی و با استفاده از این نرم افزار HSC chemistry 6.0 تخمین زده شد.

به منظور مشخصه یابی ترکیب شیمیایی، تعیین تشکیل اکسیدهای منگنز در نمونه‌های سنتز شده و همچنین بررسی تأثیر نوع و مقدار سوخت، مقدار نمک و شرایط عملیات حرارتی بر ترکیب شیمیایی محصول نهایی، از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده گردید. این آزمون توسط دستگاه Explorer GNR با طیف  $K\alpha$  مس  $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$  از زاویه‌ی  $15^\circ$  تا  $80^\circ$  بر روی نمونه‌های سنتز شده انجام گرفت.

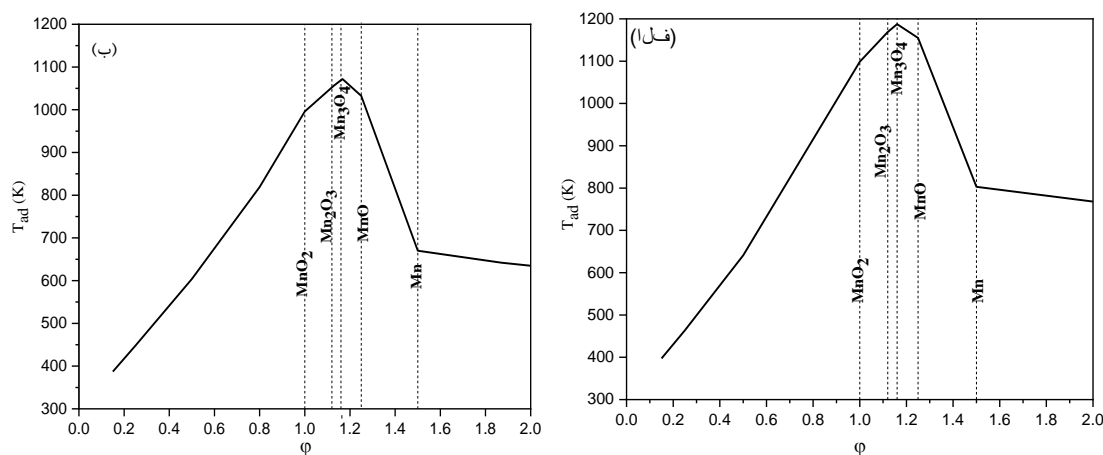
زیاد گاز و انتقال گرمای بوجود آمده در حین واکنش به محیط بیرون، ایجاد می‌شود. ذکر این نکته حائز اهمیت است که به دلیل عدم دسترسی به داده‌های مربوط به  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، که پیش‌ماده‌ی مورد استفاده در سنتزهای انجام شده است، از داده‌های مربوط به  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  جهت محاسبه‌ی دمای آدیباتیک استفاده شد.

**بررسی نمودار لگاریتم فشار جزئی اکسیژن بر حسب دما.** در شکل (۲)، نواحی فشار اکسیژن تعادلی برای تشکیل اکسیدهای مختلف منگنز نشان داده شده است. با توجه به نمودار، مشاهده می‌شود که در شرایط فشار اکسیژن محیط ( $\text{PO}_2 = 0.21 \text{ atm}$ )،  $\text{MnO}_2$  تا دمای  $755 \text{ K}$  پایدار است. در حالیکه دمای مربوط به نواحی پایداری  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  و  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  به ترتیب بین  $755-1172 \text{ K}$  و  $1172-1853 \text{ K}$  است. بنابراین انجام سنتزهایی که منجر به ایجاد مقادیر بالایی از دمای آدیباتیک می‌شوند، ممکن است برای ایجاد شرایط پایدار جهت تشکیل  $\text{MnO}_2$  مناسب نباشند. لذا، با کنترل عواملی مانند استفاده از رقیق‌کننده، تغییر نوع سوخت و تغییر مقدار  $\phi$ ، به منظور ایجاد شرایط مناسب برای پایداری  $\text{MnO}_2$  تلاش‌هایی انجام گرفت.

$$-\Delta H_f^0 = \int_{T_0}^{T_{\text{ad}}} \sum C_{P(\text{products})} dT \quad (1)$$

که در رابطه‌ی (۱)،  $C_p$  ظرفیت گرمایی ویژه‌ی محصولات،  $\Delta H_f^0$  آنتالپی استاندارد واکنش،  $T_{\text{ad}}$  دمای آدیباتیک و  $T_0$  دمای اولیه است.

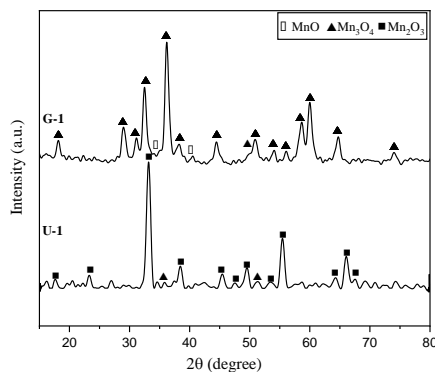
شکل (۱)، تغییرات دماهای آدیباتیک محاسبه شده بر حسب مقدار  $\phi$  هنگام سنتز با دو سوخت اوره و گلاسیسین را، به ترتیب نشان می‌دهد. همانطور که در شکل (۱) مشاهده می‌شود، فضای بین دو خط نشان دهنده‌ی پایداری مخلوطی از اکسیدهای ذکر شده روی خطوط است. با توجه به هر دو نمودار می‌توان به این نکته دست یافت که از بیشترین مقدار دمای آدیباتیک که مربوط به فاز اکسیدی  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  می‌باشد ( $\phi = 1/16$ )، با افزایش یا کاهش مقدار  $\phi$  دمای آدیباتیک کاهش می‌یابد. در واقع در شرایط  $1/16 < \phi < 1/16$ ، سوخت اضافی یا نیترات اضافی به‌عنوان رقیق‌کننده عمل نموده و سبب کاهش دمای آدیباتیک می‌شود [15]. علاوه بر این، باید به این نکته توجه شود که دماهای آدیباتیک بدست آمده در حین فرآیند سنتز از مقادیر بدست آمده در شرایط ثوری، بسیار کمتر هستند که علت آن میزان زیاد گرمای از دست رفته حین سنتز است که توسط خروج مقادیر



شکل ۱ تغییرات دمای آدیباتیک بر حسب  $\phi$  برای سوخت‌های (الف) گلاسیسین، (ب) اوره

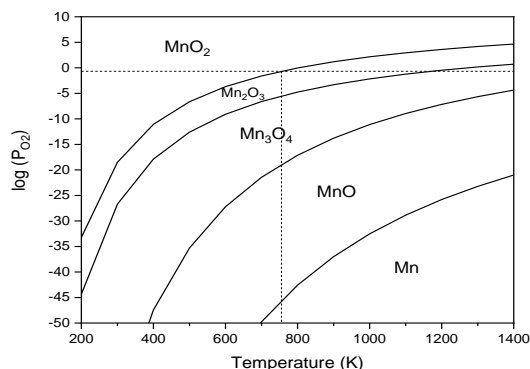


شده باشد می‌تواند به  $Mn_2O_3$  و  $Mn_3O_4$  تبدیل شده باشد. همچنین با توجه به بالاتر بودن دمای جوش گلاسیسین ( $241^\circ C$ ) نسبت به اوره ( $135^\circ C$ )، احتمال تبخیر مقادیر زیادی از اوره حتی تا قبل از شروع احتراق امکان پذیر است؛ بنابراین در الگوی مربوط به نمونهی G-1 حالت های احیایی تری از اکسید های منگنز نسبت به الگوی مربوط به نمونهی U-1 مشاهده می‌شود. علاوه بر این، با توجه به شکل (۱-الف)، بیشتر بودن مقادیر دمای آدیاباتیک بدست آمده در حین سنتز با گلاسیسین نسبت به اوره، شرایط مناسب برای پایداری اکسید هایی با ظرفیت پایین تر هنگام استفاده از گلاسیسین بعنوان سوخت فراهم شده است. همچنین، بیشتر بودن شدت پیک های مربوط به هر دو نمونه، نشان دهندهی بلورینگی بالای این دو نمونه است.



شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه های سنتز شده در در شرایط استوکیومتری با استفاده از دو سوخت اوره (U-1) و گلاسیسین (G-1)

پراش پرتو ایکس نمونه های سنتز شده در سیستم دوم. در جدول (۱)، شرایط سنتزها، نوشته شده است. همانطور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، در الگوی مربوط به نمونه سنتز شده با سوخت گلاسیسین در مقدار  $\phi = 2$  (G-2)، ترکیبی از فاز های  $MnO$  و  $Mn_3O_4$  تشکیل شده است. در حالیکه، بر اساس گرافهای ترمودینامیکی شکل (۱-الف)، پیش بینی می‌شود که شرایط G-2، منجر به تشکیل  $Mn$  فلزی شود، اما بر اساس نمودار شکل (۲)، دمای پایداری  $Mn$  بیش از دمای آدیاباتیک واکنش است؛ لذا امکان تشکیل آن در شرایط سنتز وجود ندارد. اگرچه احتمال تشکیل مقادیری از آن در حین سنتز وجود دارد که قاعدتا در حین فرآیند سنتز و پس از آن با اکسیژن هوا وارد واکنش شده و به اکسید منگنز تبدیل شده است. در نمونه‌های سنتز شده در



شکل ۲ نواحی پایداری  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $MnO$  و  $Mn$  بر حسب فشار اکسیژن و دما

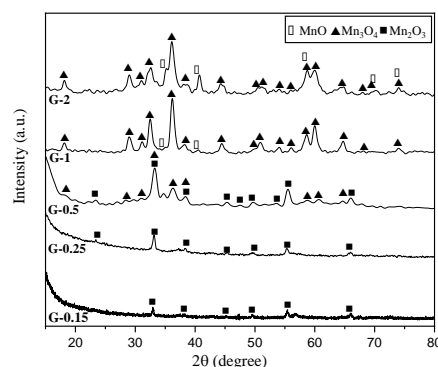
### تحلیل آنالیزهای پراش پرتو ایکس

پراش پرتو ایکس نمونه های سنتز شده در سیستم اول. در ابتدا، از دو سوخت (اوره و گلاسیسین) و در شرایط استوکیومتری ( $\phi = 1$ ) جهت سنتز نانو ذرات اکسید های مختلف منگنز استفاده شد. هدف از این سیستم بررسی اثر نوع سوخت بر خواص فیزیکی-شیمیایی اکسیدهای منگنز سنتز شده، بود. شرایط انجام دو واکنش، در جدول (۱) ذکر شده است. با توجه به گراف های شکل (۳)، مشاهده می‌شود که الگوی پراش پرتو ایکس نمونهی سنتز شده با سوخت اوره (U-1) نشان دهندهی تشکیل غالب فاز  $Mn_2O_3$  (شماره‌ی کارت ICDD ۰۷۳۴-۰۲۴-۰۰) و مقدار ناچیزی از فاز  $Mn_3O_4$  (شماره‌ی کارت ICDD ۴۴۲-۰۴۱-۰۰) در این نمونه می‌باشد. در حالیکه الگوی مربوط به سنتز با سوخت گلاسیسین (G-1) نشان دهندهی تشکیل غالب فاز  $Mn_3O_4$  و مقدار اندکی از فاز  $MnO$  (شماره‌ی کارت ICDD ۰۶۲۶-۰۷۵-۰۱) می‌باشد. تشکیل این ترکیبات با واکنش های نوشته شده در جدول (۱)، که نشان دهندهی تشکیل  $MnO_2$  در شرایط استوکیومتری است تناقض دارد؛ بنابراین میتوان گفت با توجه به اینکه تجزیهی نیترات منگنز از دماهای پایین امکان پذیر است؛ لذا بخشی از نیترات در حین فرآیند گرمایش تجزیه شده و در اینصورت مقدار سوخت باقیمانده بیش از مقدار استوکیومتری لازم برای احیای نیترات باقی مانده خواهد بود. این بدان معنی است که شرایط موجود، نسبت به حالت پیش بینی شده احیایی تر بوده و منجر به تشکیل  $MnO$ ،  $Mn_3O_4$ ،  $Mn_2O_3$  و  $MnO_2$  شده است. علاوه بر این، میتوان گفت که احتمالاً دمای احتراق بالا تر از دمای پایداری  $MnO_2$  است و حتی اگر مقادیری از  $MnO_2$  تشکیل

مشاهده می‌شود، در الگوی مربوط به نمونه‌ی سنتز شده با  $\phi = 2$  (U-2)، منگنز تشکیل نشده است، علت آن دمای کمتر محیط واکنش در طی فرآیند سنتز، نسبت به دمای پایداری Mn است. در این نمونه، غالباً ترکیبی از فاز های MnO و  $Mn_3O_4$  تشکیل شده است. در حالیکه، بر اساس گراف های ترمودینامیکی انتظار است که شرایط U-2، منجر به تشکیل Mn فلزی شود، اما بر اساس نمودار شکل (۲)، دمای پایداری Mn بیش از دمای آدیباتیک واکنش است. لذا، امکان تشکیل Mn در شرایط سنتز وجود ندارد. در الگوی پراش مربوط به نمونه U-1، همانگونه که مشاهده می‌شود، فاز  $Mn_2O_3$ ، فاز غالب تشکیل شده است. این نتیجه، با پیش بینی تشکیل فاز  $MnO_2$  در مقادیر  $\phi = 1$  و کمتر از ۱، در تناقض است. علت آن، می‌تواند به دلیل تجزیه‌ی نترات منگنز در طول سنتز باشد، که منجر به افزایش مقدار واقعی نسبت سوخت به اکسید کننده می‌شود و متعاقباً، به احیایی تر شدن شرایط محیط واکنش کمک می‌کند. علاوه بر این، دمای بالای احتراق در اینحالت، مناسب تشکیل فاز  $MnO_2$ ، که در دماهای کم پایدار است، نیست.

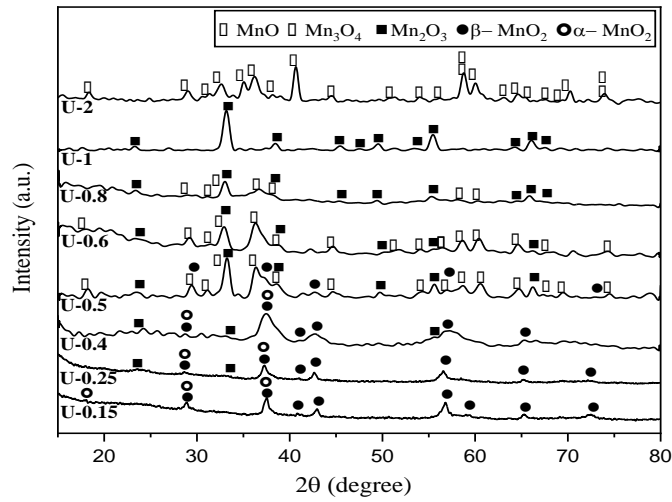
اگرچه، مطابق مطالب گفته شده در بخش محاسبه دمای آدیباتیک، تشکیل اکسیدهایی با ظرفیت بالاتر مانند  $MnO_2$  و  $Mn_2O_3$ ، در مقادیر  $\phi \leq 1$  انتظار می‌رفت، اما در نمونه های U-0.8 و U-0.6، U-0.5، تشکیل غیرمعمول فاز  $Mn_3O_4$  مشاهده می‌شود. علت، چنین رفتار عجیبی با عدم یکسان بودن شرایط تبخیر اوره در طول افزایش دما و تشکیل ژل، توجیه می‌شود. چنین رفتاری، در نمونه های سنتز شده با سوخت گلیسین، به دلیل بیشتر بودن دمای تبخیر این سوخت مشاهده نمی‌شود. همچنین، با توجه به شکل (۵)، گفته می‌شود که با کم کردن مقدار  $\phi$  از ۰/۵ به ۰/۴، ۰/۲۵ و ۰/۱۵، که هم باعث کاهش دمای آدیباتیک شده و هم میزان احیایی بودن شرایط محیط را کم کرده، به تدریج اکسید هایی با ظرفیت بالاتر مانند  $MnO_2$  و  $Mn_2O_3$  تشکیل می‌شوند. همانگونه که ملاحظه می‌شود، در نمونه های U-0.15 و U-0.25، دو نوع فاز  $\beta$ - $MnO_2$  (شماره‌ی کارت ICDD ۰۷۳۵-۰۲۴-۰۰) و  $\alpha$ - $MnO_2$  (شماره‌ی کارت ICDD ۰۱۴۱-۰۴۴-۰۰) تشکیل شده اند، که به وضوح پیک های نشان دهنده‌ی فاز  $\alpha$ - $MnO_2$  کمتر هستند.

$\phi = 1$  و کمتر از ۱ (G-0.15, G-0.25, G-0.5, G-1) مطابق شکل (۱)، انتظار می‌رود که فقط فاز خالص  $MnO_2$  تشکیل شده باشد. اما همانطور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، بطور کلی، فاز  $Mn_3O_4$ ، فاز غالب تشکیل شده در نمونه‌ی G-1 بوده و فاز  $Mn_2O_3$ ، به عنوان فاز غالب در نمونه های G-0.15، G-0.25 و G-0.5 در نظر گرفته می‌شوند. علت آن می‌تواند به تجزیه‌ی حرارتی نترات منگنز که منجر به احیایی شدن شرایط سنتز می‌شود، مربوط باشد. علاوه بر این، از آنجاییکه دمای سنتز بیش از دمای پایداری  $MnO_2$  است، شرایط برای تشکیل این اکسید مساعد نبوده است. همانگونه که ملاحظه می‌شود بطور کلی، با کاهش  $\phi$  که همراه با کاهش شرایط احیایی و کاهش دمای آدیباتیک در سیستم است، محصولات از اکسید هایی با ظرفیت پایین مانند MnO و  $Mn_3O_4$  به سمت تشکیل اکسیدی با ظرفیت بالاتر ( $Mn_2O_3$ ) پیش رفته است. با وجود مقدار کم  $\phi$  و دمای آدیباتیک، که شرایط مناسب برای تشکیل  $MnO_2$  در نظر گرفته می‌شوند، هیچگونه پیک مربوط به فاز  $MnO_2$  حتی در شرایط  $\phi = 0.15$  در الگوی XRD مشاهده نمی‌شود. بنابراین، ادامه‌ی فرآیند با استفاده از سوخت اوره انجام گردید.

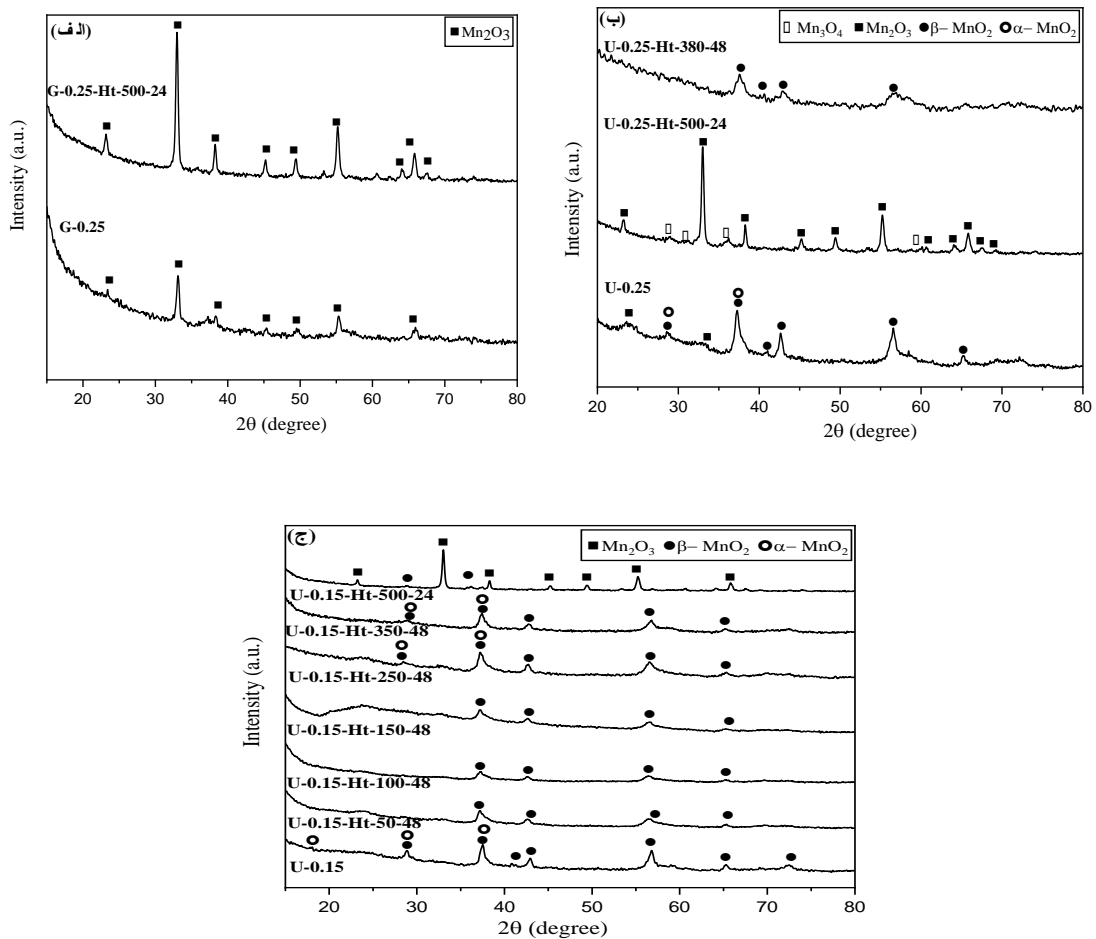


شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه های سنتز شده با استفاده از سوخت گلیسین در مقادیر ۱، ۰/۵، ۰/۲۵، ۰/۱۵ و  $\phi = 0.15, G-0.25, G-0.5, G-1, G-2$

در شکل (۵)، الگوهای XRD مربوط به نمونه های سنتز شده با سوخت اوره (U-0.15, U-0.25, U-0.4, U-0.5, U-0.6, U-0.8, U-1, U-2) در مقادیر متفاوت  $\phi$  (۱، ۰/۸، ۰/۶، ۰/۵، ۰/۴، ۰/۲۵، ۰/۱۵) نشان داده شده است. همانطور که



شکل ۵ الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه های سنتز شده با استفاده از سوخت اوره در مقادیر ۲ و ۱، ۰/۸، ۰/۶، ۰/۵، ۰/۴، ۰/۲۵، ۰/۱۵ (U-0.15، U-0.25، U-0.4، U-0.5، U-0.6، U-0.8، U-1، U-2)



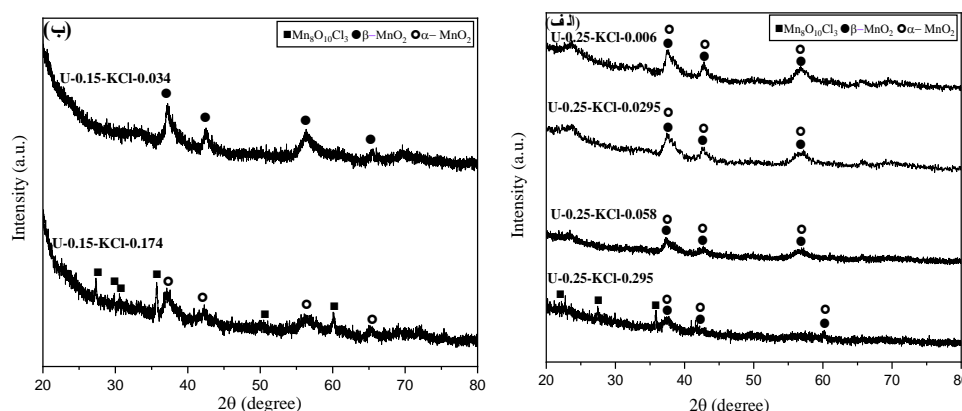
شکل ۶ الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به عملیات حرارتی و عدم عملیات حرارتی نمونه های سنتز شده با گلاسیسین در شرایط (الف)  $\varphi = 0.25$ ، و اوره در شرایط (ب)  $\varphi = 0.25$  و (ج)  $\varphi = 0.15$

افزایش دمای عملیات حرارتی، به تدریج شدت پیک های مربوط به فاز  $\beta\text{-MnO}_2$  کم شده و نهایتاً در الگوی مربوط به نمونه ی U-0.15-Ht-500-24 پیک های مربوط به فاز  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ظاهر شده اند [16-19]

### پراش پرتو ایکس نمونه های سنتز شده در سیستم سوم

جهت بررسی تاثیر نمک به عنوان رقیق کننده که بر کاهش دمای آدیاباتیک موثر است، از نمک های  $\text{NaCl}$  و  $\text{KCl}$  در مقادیر مختلف  $\phi$  استفاده شد. علاوه بر این، همانطور که در بخش مقدمه گفته شد، حضور یون های  $\text{K}^+$  و  $\text{Na}^+$  می تواند باعث پایداری شبکه ی کریستالی  $\alpha\text{-MnO}_2$  شوند. بر این مبنای تلاش شد تا با افزودن نمک های  $\text{NaCl}$  و  $\text{KCl}$  شرایط جوانه زنی فاز  $\alpha\text{-MnO}_2$  فراهم شود. شرایط سنتزها در جدول (۱) ذکر شده است. در شکل (۷)، الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه های سنتز شده در مقادیر  $\phi = 0.15$  و  $\phi = 0.25$  نشان داده شده اند. در شکل (۷-الف)، همانطور که مشاهده می شود، در شرایط استفاده از مقادیر کم  $\text{KCl}$  (U-0.25-KCl-0.006, U-0.25-KCl-0.0295, U-0.25-KCl-0.058) فاز های  $\beta\text{-MnO}_2$  و  $\alpha\text{-MnO}_2$  بطور همزمان تشکیل شده اند و با افزایش مقدار نمک در نمونه ی U-0.25-KCl-0.295، تشکیل ترکیبی از فاز های  $\beta\text{-MnO}_2$  و  $\alpha\text{-MnO}_2$  مشاهده می شود. در شکل (۷-ب) و برای مقدار  $\phi = 0.15$  در مقدار کم  $\text{KCl}$  (U-0.15-KCl-0.035)، فاز  $\beta\text{-MnO}_2$  تشکیل شده است و با افزایش مقدار نمک برای نمونه ی U-0.15-KCl-0.174، ترکیبی از فاز های  $\alpha\text{-MnO}_2$  و  $\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$  تشکیل شده اند.

در شکل (۶)، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های عملیات حرارتی شده، نشان داده شده است. اطلاعات مربوط به شرایط عملیات حرارتی در جدول (۲)، بیان شده است. در شکل (الف)، از مقایسه ی الگوی مربوط به نمونه های G-0.25-Ht-500-24 می تواند به این نکته پی برده شود که شرایط عملیات حرارتی بر بلورینگی کامل  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  موثر بوده و در اینحالت فقط افزایش شدت پیک ها رخ داده و هیچگونه تغییر فازی صورت نگرفته است. از مقایسه ی الگوهای موجود در شکل (ب) می توان متوجه شد که شرایط عملیات حرارتی بر بلورینگی فاز های مختلف موثر بوده، بطوریکه در الگوی نمونه ی U-0.25-Ht-500-24 در مقایسه با نمونه ی U-0.25، تغییر حالت از فاز  $\beta\text{-MnO}_2$  به فاز  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  و مقادیر اندکی  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  صورت گرفته است. در حالیکه، با توجه به الگوی نمونه ی U-0.25-Ht-380-48 به این نکته پی برده می شود، که شرایط عملیات حرارتی فقط منجر به کاهش شدت پیک ها و پهن تر شدن پیک ها شده است. کاهش شدت پیک ها، می تواند ناشی از این حقیقت باشد که شرایط عملیات حرارتی، باعث ایجاد تغییر فاز شده است. در شکل (ج) از مقایسه ی الگوی مربوط به نمونه ی U-0.15 و الگوی مربوط به نمونه های عملیات حرارتی شده می توان فهمید که با افزایش دمای عملیات حرارتی از  $50^\circ\text{C}$  تا  $350^\circ\text{C}$ ، تغییر فازی رخ نداده است و تمام الگوهای مربوطه (U-0.15, U-0.15-Ht-50-48, U-0.15-Ht-100-48, U-0.15-Ht-150-48, U-0.15-Ht-250-48, U-0.15-Ht-350-48) تقریباً مشابه یکدیگر هستند. اما در الگوی مربوط به نمونه ی U-0.15-Ht-500-24 با افزایش دمای عملیات حرارتی، تغییر فاز رخ داده است. در واقع، می توان گفت که با

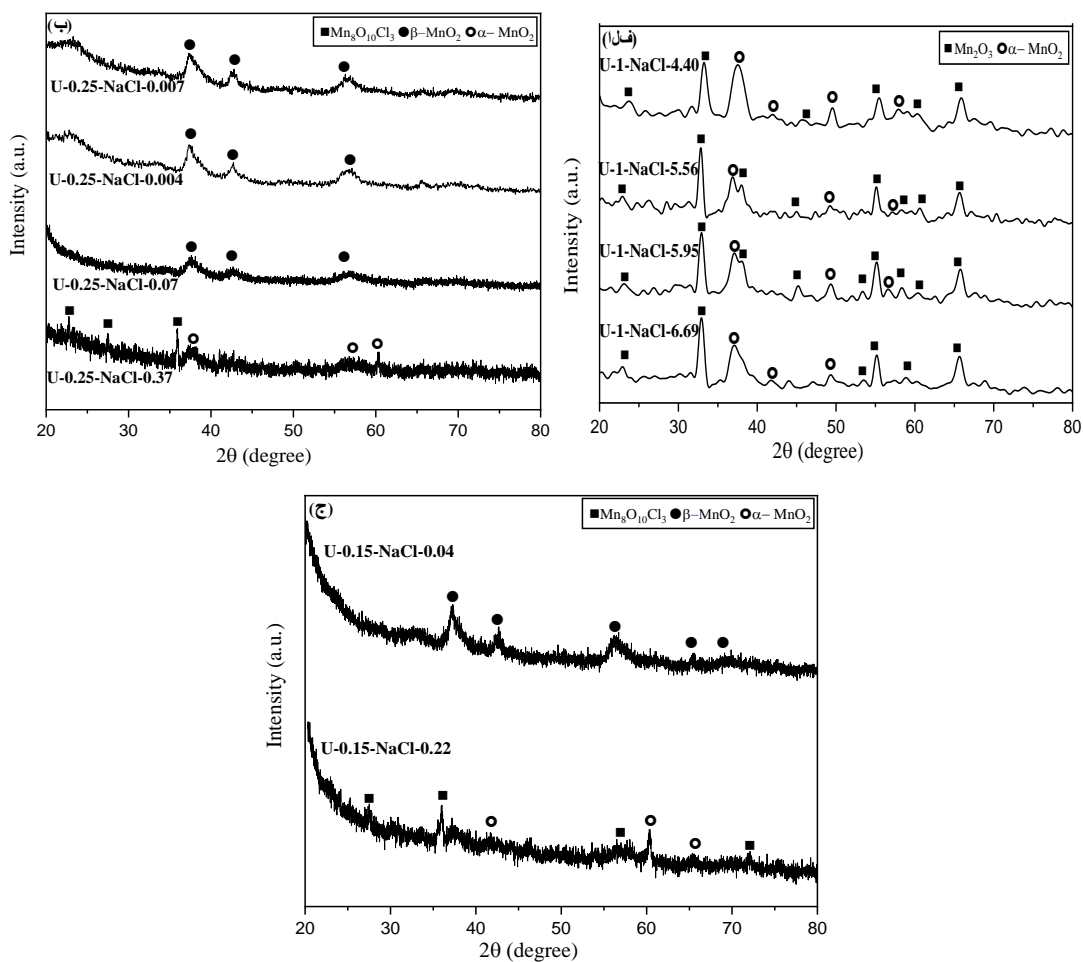


شکل ۷ الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه های سنتز شده با سوخت اوره و

افزودن  $\text{KCl}$  در شرایط (الف)  $\phi = 0.25$ ، (ب)  $\phi = 0.15$

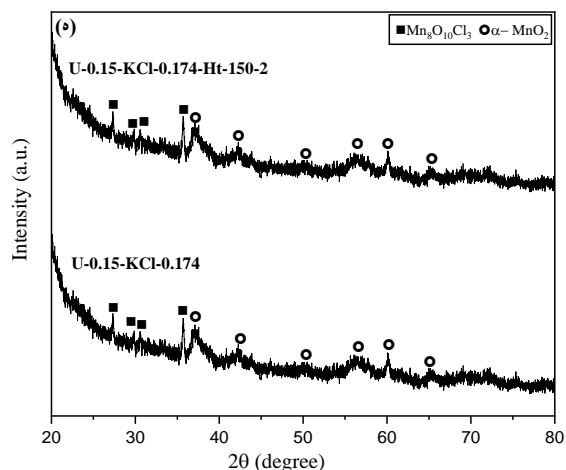
نمونه های سنتز شده در شرایط  $\phi = 0.25$  است. همانطور که مشاهده می شود فاز غالب، در مقادیر کم نمک (U-0.25-NaCl-0.007, U-0.25-NaCl-0.004, U-0.25-NaCl-0.07)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> است و با افزایش مقدار نمک (U-0.25-NaCl-0.37) ترکیبی از فاز های  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> و Mn<sub>8</sub>O<sub>10</sub>Cl<sub>3</sub> تشکیل شده اند. در نهایت در کمترین مقدار  $\phi$  (شکل ۸-ج) هم در مقدار کم نمک (U-0.15-NaCl-0.04) بطور مشابه، فاز غالب  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> تشکیل شده است و با افزایش مقدار نمک برای نمونه ی U-0.15-NaCl-0.22، مخلوطی از فاز های  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> و Mn<sub>8</sub>O<sub>10</sub>Cl<sub>3</sub> تشکیل شده اند.

در شکل (۸)، الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های سنتز شده به همراه NaCl نشان داده شده است. الگوهای پراش شکل (۸-الف)، مربوط به سنتز در شرایط  $\phi = 1$  است. همانطور که مشاهده می شود، الگوی مربوط به نمونه های U-1-NaCl-4.40 و U-1-NaCl-6.69 تقریباً مشابه یکدیگر هستند و در هر دو الگو ترکیبی از فاز های Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> (شماره ی کارت ICDD (۰۰-۰۴۴-۰۱۴) تشکیل شده اند. الگوهای مربوط به نمونه های U-1-NaCl-5.56 و U-1-NaCl-5.95 هم مشابه یکدیگر هستند و در این حالت هم ترکیبی از فاز های Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> تشکیل شده اند. الگوهای پراش موجود در شکل (۸-ب)، مربوط به



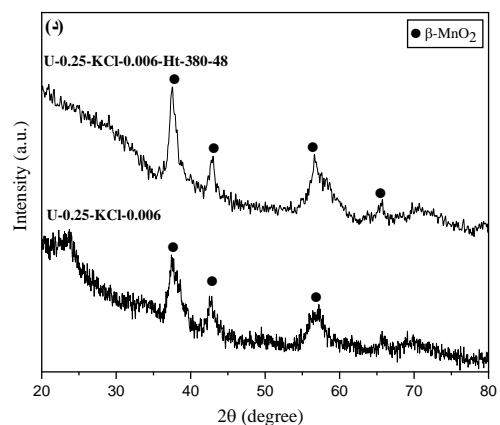
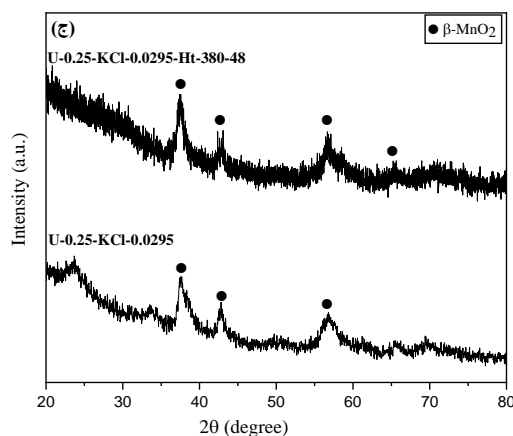
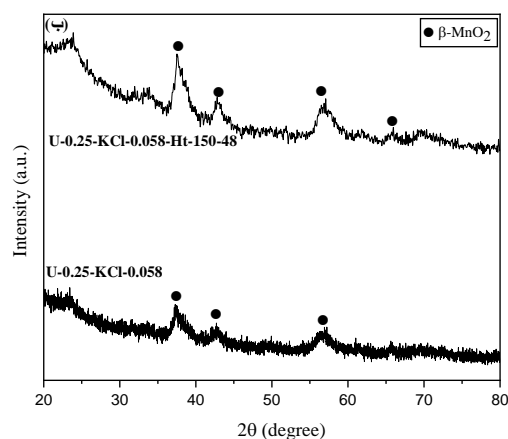
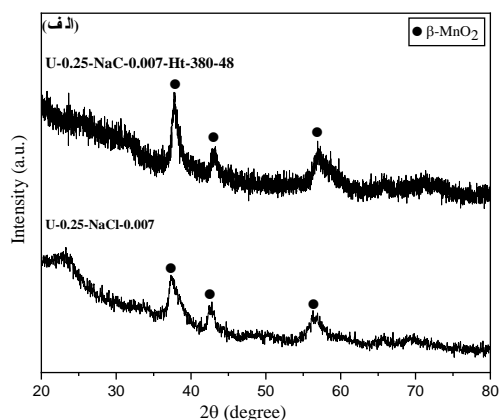
شکل ۸ الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه های سنتز شده با سوخت اوره و افزودن NaCl در شرایط (الف)  $\phi = 1$ ,

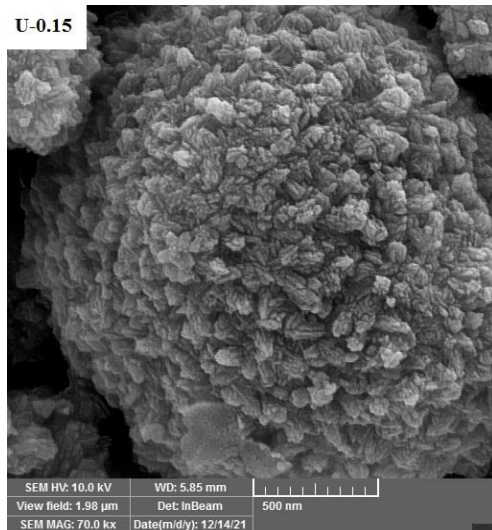
(ب)  $\phi = 0.25$ ، (ج)  $\phi = 0.15$



شکل ۹ الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به شرایط عملیات حرارتی و عدم عملیات حرارتی نمونه های سنتز شده با اوره در شرایط (الف) افزودن NaCl و  $\phi = 0.25$  و (ب)، (ج) و (د) افزودن KCl در  $\phi = 0.25$ ، (ه) در  $\phi = 0.15$

در شکل (۹)، الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به برخی از نمونه های سنتز شده با اوره، در شرایط افزودن NaCl و KCl در دو حالت عدم عملیات حرارتی و انجام عملیات حرارتی، نشان داده شده اند. شرایط عملیات حرارتی نمونه ها، در جدول (۲) ذکر شده است. همانطور که در شکل های (الف)، (ج) و (د) مشاهده می شود، در شرایط استفاده از مقادیر کم نمک (نمونه های U-0.25-KCl-0.006, U-0.25-, U-0.25-NaCl-0.007 های (KCl-0.0295)، از مقایسه ی نمونه ها در شرایط عملیات حرارتی شده و عدم عملیات حرارتی، می توان متوجه شد که در هر ۳ نمونه در شرایط یکسان (با توجه به جدول ۲)، عملیات حرارتی باعث افزایش شدت پیک های مربوط به  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> شده است، که ناشی از افزایش بلورینگی ساختار می باشد. علاوه بر این عملیات حرارتی باعث حذف پیک های ناشناخته شده است. کاهش دمای عملیات حرارتی به  $150^\circ\text{C}$  تاثیر چندانی بر روی شدت پیک ها نداشته است. همانگونه که در شکل (۹-ه) برای نمونه ی U-0.15-KCl-0.174-Ht-150-2 تغییر خاصی مشاهده نمی شود. در شکل (ب)، با توجه به شکل دریافته می شود که در این حالت با توجه به زمان بیشتر عملیات حرارتی علیرغم دمای کم انتخاب شده، عملیات حرارتی نمونه ی U-0.25-KCl-0.058 باعث افزایش شدت پیک ها شده است.



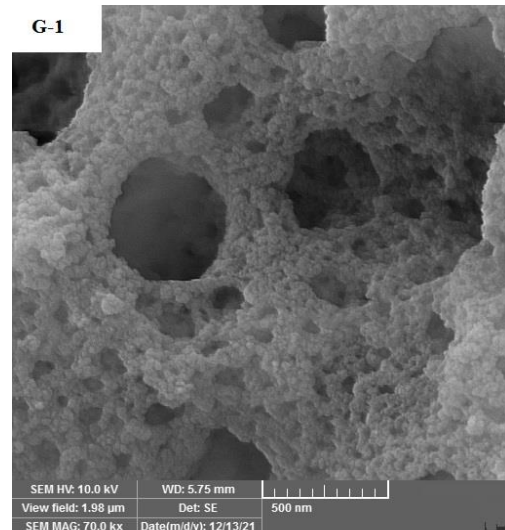


د

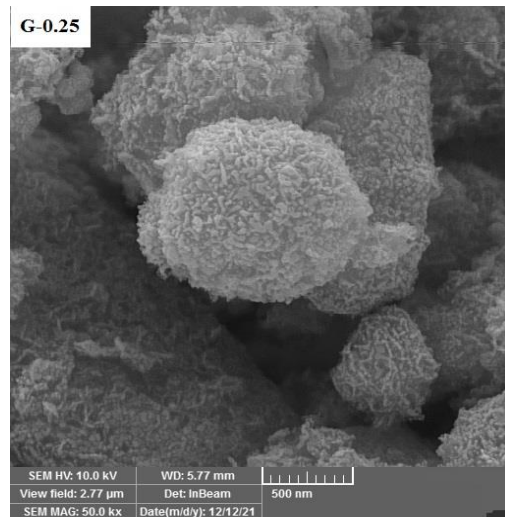
شکل ۱۰ تصاویر آنالیز FESEM گرفته شده از نمونه های سنتز شده با

(الف)- گلاسیسین در مقادیر ۱ و  $\phi = ۰/۲۵$ ،

(ب) اوره در مقادیر ۲ و  $\phi = ۰/۱۵$

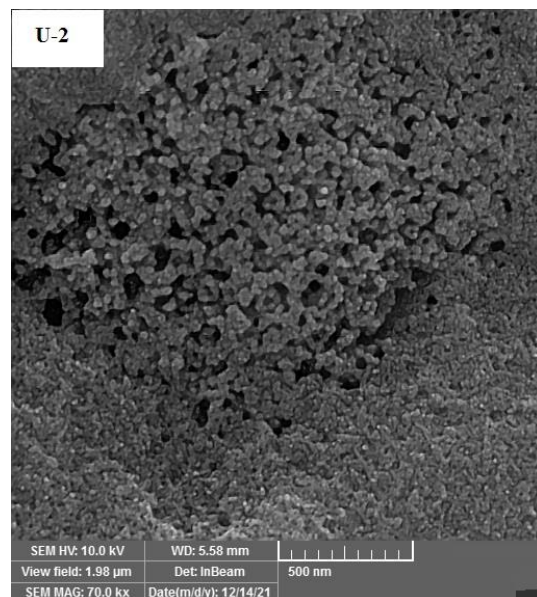


(الف)



(ب)

**بررسی نتایج آنالیز FESEM گرفته شده از نمونه های سنتز شده.** در شکل (۱۰)، تصاویر FESEM مربوط به برخی از نمونه های سنتز شده نشان داده شده است. در شکل های موجود در قسمت (الف)، تصاویر نمونه های G-1 و G-0.25 مشاهده می-شود. نتایج حاصل از XRD نشان دادند که در نمونه ی G-0.25، فاز  $Mn_2O_3$  غالب است. می توان مشاهده کرد که مورفولوژی ذرات این نمونه، به شکل ذرات کروی شکل هستند. در نمونه ی G-1، که با توجه به نتایج XRD، غالباً حاوی  $Mn_3O_4$  است، ذراتی متخلخل و بی شکل تشکیل شده اند. علت تشکیل این مورفولوژی را می توان به میزان بیشتر گاز های تشکیل شده در این شرایط، مرتبط دانست. تصاویر مربوط به نمونه های U-0.15 و U-2، در قسمت (ب) نشان داده شده است. همانطور که در نتایج XRD نشان داده شد، نمونه ی U-0.15 حاوی ترکیبی از فاز های  $\alpha$  و  $\beta$ - $MnO_2$  هستند. با توجه به تصویر مربوطه، مورفولوژی ذرات به صورت گل کلمی هستند. مورفولوژی مربوط به نمونه ی U-2 که حاوی فاز غالب  $Mn_3O_4$  و اندکی فاز  $MnO$  است، بصورت متخلخل و بی شکل است. این مورفولوژی با توجه به میزان بیشتر گاز های خروجی در حین فرآیند سنتز، قابل توجیه است.



ج

## نتیجه گیری

در این تحقیق، سنتز اکسیدهای مختلف منگنز بصورت ترکیبی از دو فاز و تک فاز، با استفاده از روش سنتز احتراقی در محلول، انجام شد، که موفقیت در سنتز تک مرحله ای اکسیدهای منگنز، به خصوص  $MnO_2$  از جمله نوآوریهای کار می باشد.

۱- در این تحقیق تاثیر نوع سوخت به عنوان یک پارامتر تعیین کننده بررسی شد، که طبق نتایج بدست آمده سوخت اوره به عنوان سوخت مناسب تری نسبت به گلايسين، برای سنتز  $MnO_2$  می باشد.

۲- تاثیر پارامترهای دمای آدیباتیک و  $\varphi$ ، در این تحقیق مورد

بررسی قرار گرفتند، که نتایج نشان داد دماهای آدیباتیک کمتر برای سنتز  $MnO_2$  مناسب تر هستند. بطور کلی، مقادیر  $\varphi < 1$  در فرآیند سنتز  $MnO_2$  مناسب هستند. هنگام سنتز با سوخت اوره و در مقادیر  $0/25$  و  $0/15$ ،  $\varphi$ ، پیک های مربوط به فازهای  $\alpha$  و  $\beta$ - $MnO_2$  مشاهده شد.

۳- به منظور بررسی تاثیر افزودنی، نمک های  $NaCl$  و  $KCl$  استفاده شدند، که نقش رقیق کنندگی داشته و منجر به کاهش دمای آدیباتیک می شود. نتایج نشان داد که حضور مقادیر نمک در شرایط  $0/25$  و  $0/15$   $\varphi$  منجر به تشکیل فازهای مختلف  $MnO_2$  ( $\alpha$  و  $\beta$ ) می گردد.

## مراجع

- Gleiter, H. "Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure" *Acta materialia*. Vol. 48, pp. 1-29, (2000).
- Hellmig RJ, Ferkel H. "Using Nanoscaled Powder as an Additive in Coarse-Grained Powder". *Journal of American Ceramic Society*. Vol. 84, No. 2, pp. 261-66 (2006).
- Keane M.A. "Chemical and Bio-Ceramics for Catalysis" *Journal of Materials Science*. Vol. 38, pp. 4661 – 4675, (2003)
- Peña, M. A., & Fierro, J. L. G. "Chemical structures and performance of perovskite oxides". *Chemical Reviews*. Vol. 101, No. 7, pp. 1981–2017, (2001).
- Patil, S. & Dasari, H. P. "Effect of fuel and solvent on soot oxidation activity of ceria nanoparticles synthesized by solution combustion method". *Materials Science for Energy Technologies*. Vol. 2, pp. 485–489 (2019).
- Lee, J. "Manganese oxides with hierarchical structures derived from coordination polymers and their enhanced catalytic activity at low temperature for selective catalytic reduction of NOx". *Dalton Trans*. Vol. 48, 16395–16401, (2019).
- Zhu, S., Ho, S. H., Jin, C., Duan, X. & Wang, S. "Nanostructured manganese oxides: Natural/artificial formation and their induced catalysis for wastewater remediation". *Environmental Science: Nano*. Vol. 7, pp. 368–396 (2020).
- Muya, R. K., Achola, L., Njagi, E. C., Ombaka, O., & Suib, S. L. "Synthesis, Characterization and Applications of Transition Metal-Doped Manganese Oxide Catalysts". *Journal of Life Science Informatics Publications*. Vol. 5, No. 2, pp. 16-30, (2019).
- Muraoka, Atou T. "Preparation of  $\alpha$ - $MnO_2$  with an Open Tunnel". *J Solid State Chem*. Vol. 144, pp. 136-142, (1999).
- Poyraz, A. S., Huang, J., Pelliccione, C. J., Tong, X., Cheng, S., Wu, L., Zhu, Y., Marschilok, A. C., Takeuchi, K. J., & Takeuchi, E. S. "Synthesis of cryptomelane type  $\alpha$ - $MnO_2$  ( $K:XMn_8O_{16}$ ) cathode materials with tunable  $K^+$  content: The role of tunnel cation concentration on electrochemistry". *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 5, No. 32, pp. 16914–16928, (2017).
- Rosa, R., Veronesi, P. & Leonelli, C. "A review on combustion synthesis intensification by means of microwave energy". *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. Vol. 71, pp. 2–18, (2013).



12. Mukasyan, A. S. & Dinka, P. "Novel approaches to solution-combustion synthesis of nanomaterials". *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. Vol. 16, pp. 23–35, (2007).
13. Varma, A., Mukasyan, A. S., Deshpande, K. T., Pranda, P. & Erri, P. R. "Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials". *Chemical Reviews*. Vol. 116, No. 23, pp. 14493–14586, (2016).
14. Lan, B., Zheng, X., Cheng, G., Han, J., Li, W., & Sun, M. "The art of balance: Engineering of structure defects and electrical conductivity of a -MnO<sub>2</sub> for oxygen reduction reaction". *Electrochimica Acta*, Vol. 283, pp. 459–466, (2018).
15. Tompsett, D. A. & Islam, M. S. "Electrochemistry of Hollandite  $\alpha$  - MnO<sub>2</sub>: Li-Ion and Na-Ion Insertion and Li<sub>2</sub>O Incorporation". *Chemistry Of Materials*, Vol. 25, No. 12, pp. 2515-2526, (2013).
16. Zaki, M. I., Hasan, M. A., Pasupulety, L. & Kumari, K. "Thermochemistry of manganese oxides in reactive gas atmospheres: Probing catalytic MnO<sub>x</sub> compositions in the atmosphere of CO+O<sub>2</sub>". *Thermochimica Acta*, Vol. 311, pp. 97–103 (1998).
17. Li, W. N., Yuan, J., Gomez-Mower, S., Sithambaram, S. & Suib, S. L. "Synthesis of single crystal manganese oxide octahedral molecular sieve (OMS) nanostructures with tunable tunnels and shapes". *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, No. 7, pp. 3066–3070 (2006).
18. Jacob, K. T., Kumar, A., Rajitha, G. & Waseda, Y. "Thermodynamic data for Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MnO<sub>2</sub>". *High Temperature Materials and Processes*, Vol. 30, pp. 459–472 (2011).
19. Pistoia, G. "Some Restatements on the Nature and Behavior of MnO<sub>2</sub> for Li Batteries". *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 129, No. 9, pp. 1861–1865 (1982).

