



تشخیص بصری تشکیل $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ از طریق تغییرات رنگ محلول حین فرآیند هیدروترمال

نقیسه حسن زاده^{۱*}، سید خطیب الاسلام صدرنژاد^۲، امیرحسین آذری^۳

*n.hassanzadeh@kntu.ac.ir

چکیده

ماده کاتدی کربنوفسفات سدیم منگنز با فرمول شیمیایی $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ (به اختصار NMCP) طی فرآیند هیدروترمال همراه با هم زدن با استفاده از محلول آبی حاوی $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ و $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ سنتز شد. در این پژوهش، امکان پیش بینی ماهیت ماده سنتز شده از طریق رنگ محلول و به تبع آن محصول حین فرآیند هیدروترمال مطالعه می شود. برای این منظور، روند تغییرات رنگ محلول و محصول پس از زمان های مختلف فرآیند هیدروترمال بررسی شد. به منظور تعیین ماهیت ماده تولیدی از آنالیزهای XRD و ICP-OES استفاده شد. مشاهده شد که در ابتدای فرآیند هیدروترمال، رنگ محلول شیری رنگ است. با افزایش زمان فرآیند، رنگ محلول به قهوه ای روشن و سپس قهوه ای تیره تغییر یافت. آنالیز XRD نشان داد که رنگ قهوه ای محصول به دلیل وجود ماده ناخالصی MnCO_3 می باشد. با افزایش زمان واکنش تغییر رنگ محصول از قهوه ای تیره به خاکستری تیره و سپس بژ روشن تغییر یافت. نتایج XRD نشان داد که تغییر رنگ محلول به خاکستری تیره نشان دهنده تشکیل NMCP بدون ناخالصی است. نتایج آنالیز ICP نشان داد که با تغییر رنگ از خاکستری تیره به بژ روشن، نسبت سدیم به منگنز در NMCP به مقدار استوکیومتری ۳ نزدیکتر می شود.

کلمات کلیدی: ماده کاتدی، $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ ، هیدروترمال، تشخیص بصری، رنگ

۱- استادیار- دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

۲- استاد- دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

۳- دانشجوی کارشناسی- دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی



۱- مقدمه

اخیرا باتری های سدیم یون به دلیل فراوانی سدیم در پوسته زمین و صرفه اقتصادی، مورد توجه محققین قرار گرفته اند. یکی از گزینه های مناسب برای کاتد این نوع باتری، ماده $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ که به اختصار آن را با NMCP نمایش می دهند و دارای ظرفیت ویژه بالا (191 mAh g^{-1}) است [۱-۴]. در میان روش های مختلف سنتز به منظور سازگاری با محیط زیست، هزینه کم و ساده بودن، هیدروترمال روشی است که ویژگی های مناسب برای دستیابی به محصول NMCP خالص را دارد و اکثرا برای تعیین ماهیت محصول آنالیز اشعه پرتو ایکس (XRD) مورد استفاده قرار می گیرد [۵]. فرآیند هیدروترمال به کمک هم زدن مناسب، سبب افزایش تماس واکنش دهنده و تسریع انتقال ماده می شود و در نتیجه سینتیک تشکیل مواد را تسریع می کند. در حقیقت، هم زدن باعث اختلاط یکنواخت واکنش دهنده ها در محلول و افزایش سرعت واکنش و همچنین حفظ شرایط واکنش، مانند دما و غلظت در کل محلول می شود. بنابراین، یکنواختی در مورفولوژی و خصوصیات محصول را بهبود می بخشد [۶ و ۷]. در پژوهش های قبلی مشاهده شد که رنگ محلول هیدروترمال در هنگام سنتز NMCP تغییر می کند [۵] و اینکه کدام رنگ نشان دهنده تشکیل NMCP است، سوال برانگیز و قابل توجه است زیرا رنگ می تواند یک روش سریع، اقتصادی و آسان برای پیش بینی طبیعت ماده از طریق بصری باشد. در این پژوهش، تجزیه و تحلیل رنگ محصول پس از سنتز هیدروترمال NMCP به کمک هم زدن، برای مدت زمان های مختلف بررسی می شود. فرآیند هیدروترمال با هم زدن مناسب، تماس واکنش دهنده و انتقال ماده را تسریع می کند و سینتیک تشکیل مواد را تسریع می کند و بنابراین امکان بررسی تغییرات رنگ در طی فرآیند را سریعتر و با دقت بیشتر فراهم می کند.

۲- مواد و روش تحقیق

به منظور سنتز کربنوفسفات سدیم منگنز (NMCP)، از فرآیند هیدروترمال تحت هم زدن مغناطیسی استفاده شد. برای این منظور، مواد اولیه $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ، $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ مورد استفاده قرار گرفتند. روش کار به این صورت بود که ابتدا ۲ میلی مول از $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ در ۵ ml آب دیونیزه حل شد تا محلول شفاف A حاصل شود. در ظرفی دیگر، ۲ میلی مول از $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ و ۲/۳۴ گرم از $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ در ۱۰ ml آب دیونیزه حل شد تا محلول شفاف B حاصل شود. محلول A به محلول B تحت هم زدن مغناطیسی اضافه شد و بدین ترتیب محلول نهایی حاصل شد.

⁴ X-ray diffraction (XRD)



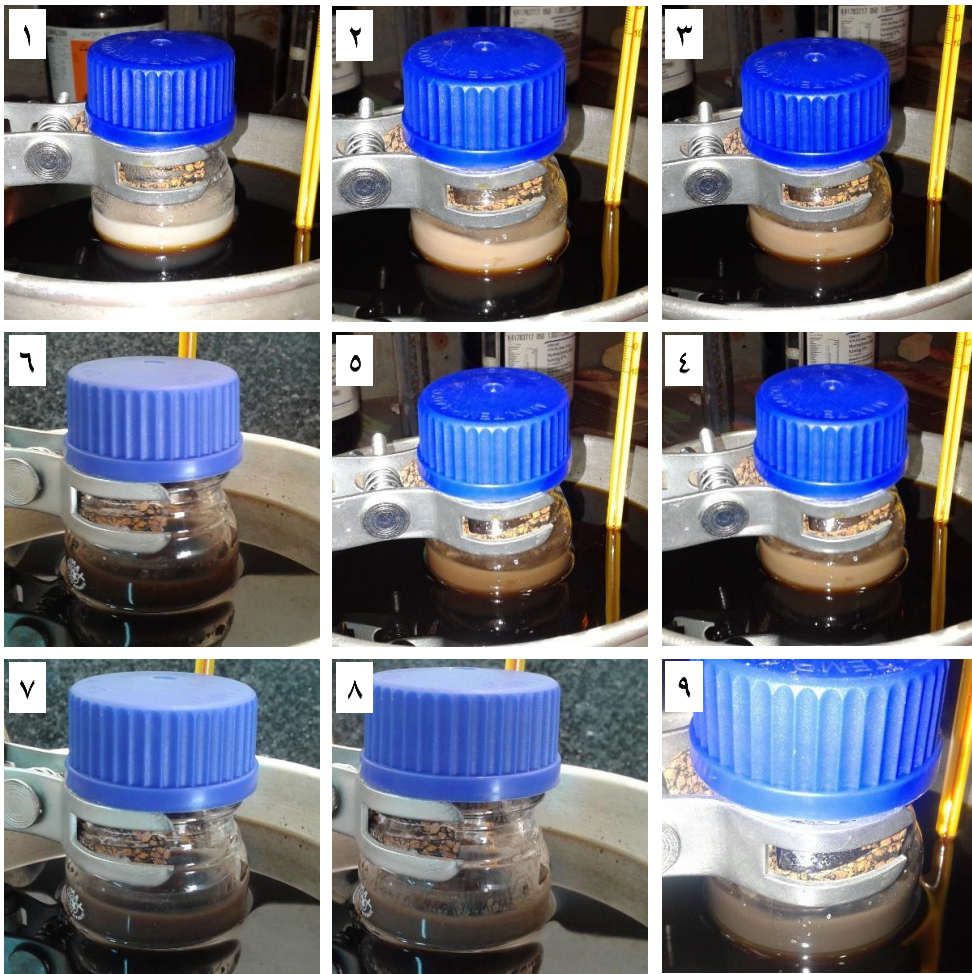
بدلیل اینکه در تحقیقات قبلی [۵] مشاهده شده بود که رنگ محصول بدست آمده در زمان‌های مختلف فرآیند هیدروترمال، متفاوت است، ماهیت محصول با رنگ‌های مختلف طی این فرآیند بررسی شد. بدین منظور، فرآیند هیدروترمال بجای اتوکلاو در ظرف شیشه‌ای انجام شد. بدین صورت که محلول نهایی به ظرف شیشه‌ای (با حجم ۲۵ میلی لیتر) که درب آن کاملاً محکم بسته شده بود، منتقل شد و حرارت‌دهی در دمای 120°C و به مدت زمان‌های مختلف در حمام روغن سیلیکون و تحت همزدن مغناطیسی انجام شد. ساختار ماده حاصله از طریق آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و آزمون ICP-OES^۵ مورد بررسی قرار گرفت. میزان ماده استفاده شده در آنالیزهای XRD یکسان بود.

۳- نتایج و بحث

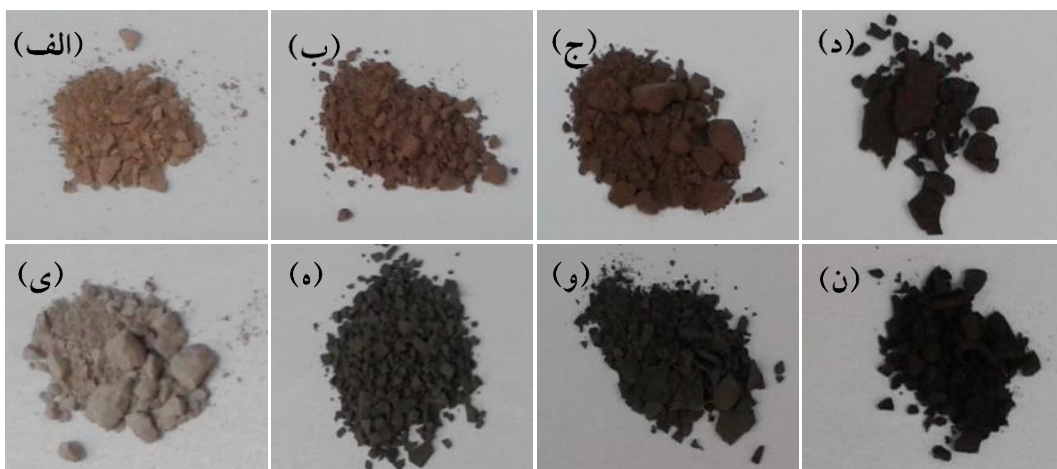
از آنجایی که رنگ محصول یک آنالیز سریع و راحت جهت بررسی ماهیت آن است، تغییرات رنگ مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش زمان حین فرآیند هیدروترمال، تغییرات رنگ محلول مطابق شکل ۱ مشاهده شد. به منظور بررسی تغییرات اتفاق افتاده حین واکنش، پس از مشاهده هر تغییر رنگی، فرآیند متوقف شد و محصول بدست آمده در هر مرحله مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل ۲ نشان دهنده رنگ محصول در زمان‌های مختلف فرآیند است.

در ابتدای فرآیند هیدروترمال، محلول شیری رنگ بود (شکل ۱ مرحله ۱). اولین تغییر رنگ تقریباً پس از گذشت ۸ دقیقه از شروع فرآیند مشاهده شد (شکل ۱ مرحله ۲ و شکل ۲ الف). با گذشت زمان رنگ محلول به قهوه‌ای متمایل شد و پس از گذشت حدود ۳۰ دقیقه، قهوه‌ای تیره حاصل شد (شکل ۱ مرحله ۶ و شکل ۲ د). پس از گذشت ۴۵ دقیقه، رنگ محلول (و به تبع آن محصول) به توسی تیره تغییر یافت (شکل ۱ مرحله ۷ و شکل ۲ ن). با گذشت زمان بیشتر، رنگ به توسی روشن متمایل پیدا کرد. با افزایش زمان فرآیند به ۴۸۰ دقیقه، محصول به رنگ بژ متمایل شد (شکل ۲ ی) که در توافق با رنگ گزارش شده برای NMCP در مراجع است [۸ و ۹]. بدلیل اینکه تغییرات رنگ در زمان‌های کوتاه اتفاق می‌افتاد و همچنین یک بازه زمانی برای سرد کردن محلول موردنیاز بود، بیان زمان فرآیند بصورت کاملاً دقیق امکان‌پذیر نیست و تنها به صورت تقریبی و به منظور بررسی روند تغییرات محصول این آزمایش‌ها انجام شد.

⁵ Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES)



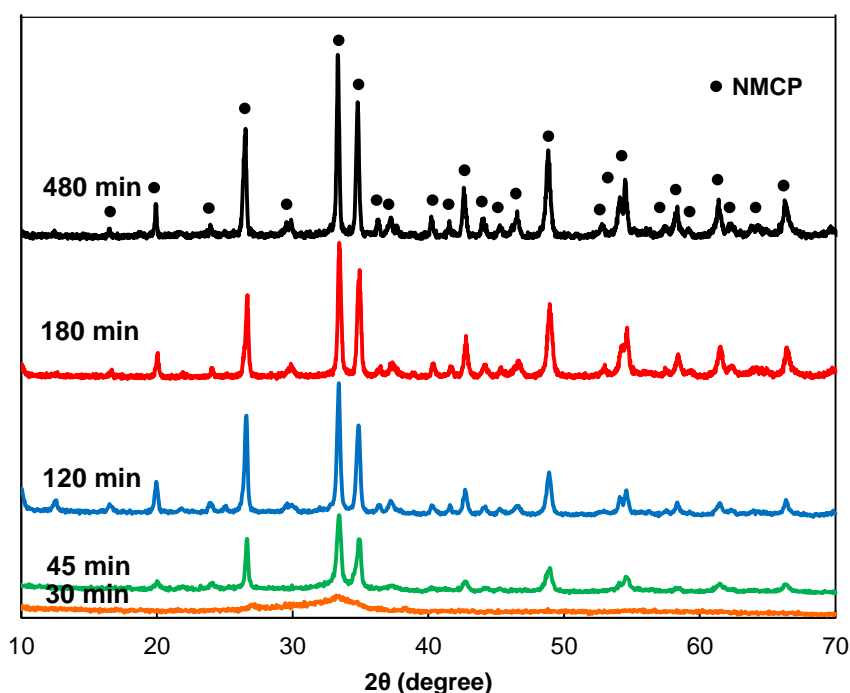
شکل ۱- تغییرات رنگ محلول با افزایش زمان طی فرآیند هیدروترمال (افزایش زمان طی مراحل ۱ تا ۹)



شکل ۲ رنگ محصول فرآیند هیدروترمال پس از زمان ۳-های مختلف فرآیند؛ (الف) ۸ دقیقه، (ب) ۱۵ دقیقه، (ج) ۲۲ دقیقه، (د) ۳۰ دقیقه، (ن) ۴۵ دقیقه، (و) ۱۲۰ دقیقه، (ه) ۱۸۰ دقیقه و (ی) ۴۸۰ دقیقه.



الگوی XRD از محصول فرآیند هیدروترمال در زمان‌های مختلف در شکل ۳ ارائه شده است. پس از گذشت ۳۰ دقیقه از آغاز فرآیند، فاز کریستالی تشکیل نشده است. با انجام فرآیند به مدت ۴۵ دقیقه (توسی شدن محصول)، پیک‌های اصلی فاز NMCP نمایان می‌شوند. افزایش زمان واکنش به ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه باعث می‌شود که تمامی پیک‌های فاز NMCP هویدا شوند که در تطابق با پیک‌های استاندارد NMCP در مراجع هستند [۵] و نشان می‌دهند که محصول فاز ناخالصی ندارد. افزایش زمان فرآیند به ۴۸۰ دقیقه سبب رشد کریستالی و افزایش شدت پیک‌ها می‌شود.



شکل ۳- الگوی پراش XRD از محصول فرآیند هیدروترمال تحت هم‌زدن مغناطیسی در زمان‌های مختلف تحت دمای °C

120

با توجه به نتایج XRD، می‌توان نتیجه گرفت که محصولات به رنگ‌های خاکستری تیره تا بژ نشان دهنده تشکیل فاز NMCP هستند. البته علت تفاوت رنگ سوال برانگیز است که برای بررسی آن از آنالیز ICP-OES استفاده شد. نتایج این آزمایش در جدول ۱ ارائه شده است. همان طوری که در این جدول مشاهده می‌شود، در محصول NMCP سنتز شده در دمای °C ۱۲۰ به مدت زمان‌های ۴۵، ۱۲۰، ۱۸۰ و ۴۸۰ دقیقه، نسبت Na به Mn به ترتیب عبارتست از ۲/۰۰، ۲/۱۷، ۲/۲۶ و ۲/۵۱. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش

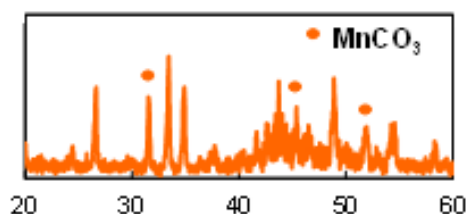


زمان واکنش، نسبت سدیم به منگنز در NMCP به مقدار استوکیومتری برابر ۳ نزدیک تر می شود و در واقع علت اختلاف رنگ محصول نیز همین تغییرات در نسبت Na به Mn است.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی حاصله از نتایج تست ICP_OES

Heating conducted in an oil bath		Normalized element content (use P=1 for both samples)		
Temperature (C)	Time (min)	Na	Mn	P
120	45	2.59	1.29	1
120	120	2.60	1.20	1
120	180	2.69	1.19	1
120	480	2.96	1.18	1

ماهیت محصول قهوه ای رنگ (۳۰ دقیقه فرآیند هیدروترمال و قبل از آن) ناشناخته است. الگوی XRD نشان می دهد که فاز تشکیل شده (شکل ۲، زمان فرآیند ۳۰ دقیقه) بلوری نیست که احتمالاً مربوط به زمان کوتاه فرآیند است که برای کریستالیزاسیون (تبلور) کافی نبوده است. به منظور بررسی ماهیت محصول قهوه ای رنگ، فرآیند هیدروترمال بدون همزدن انجام شد. در واقع هم زدن سبب تسریع فرآیند می شود. مشاهده شد که پس از حدود ۸ ساعت، محلول قهوه ای (به رنگ شکل ۱ مرحله ۶) می شود. در همین زمان، فرآیند متوقف شد و پس از شستشو و خشک کردن، محصول توسط آزمایش XRD ارزیابی شد. الگوی XRD این محصول در شکل ۴ نشان داده شده است که نشان می دهد علاوه بر فاز NMCP، فاز دیگری نیز در محصول وجود دارد که پیک های این فاز منطبق بر پیک های اصلی فاز $MnCO_3$ است. پس می توان نتیجه گرفت که رنگ قهوه ای ناشی از حضور فاز میانی $MnCO_3$ است.



شکل ۴- الگوی پراش XRD از محصول قهوه ای رنگ فرآیند هیدروترمال (بدون هم زدن مغناطیسی تحت دمای 120 °C و پس از ۸ ساعت)



۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، NMCP طی فرآیند هیدروترمال به کمک هم زدن سنتز شد. مشخص شد که بین رنگ و ماهیت محصول فریند هیدروترمال ارتباط وجود دارد. ظاهر محصول با رنگ خاکستری تیره، نشانه تشکیل NMCP خالص است. نتایج ICP نشان داد که با تغییر رنگ از خاکستری تیره به بژ روشن، نسبت سدیم به منگنز در NMCP به مقدار استوکیومتری ۳ نزدیک می‌شود.

مراجع

- [1] N. Hassanzadeh, S.K. Sadrnezhaad, Method for preparing a cathode active material and sodium ion battery comprising the same, US20190088944A1, 2019.
- [2] H. Chen, G. Hautier, A. Jain, C. Moore, B. Kang, R. Doe, L. Wu, Y. Zhu, Y. Tang, G. Ceder, Carbonophosphates: A New Family of Cathode Materials for Li-Ion Batteries Identified Computationally, Chem. Mater., 24 (2012) 2009–2016
- [3] C. Wang, M. Sawicki, S. Emani, C. Liu, L.L. Shaw, Na₃MnCO₃PO₄ – A High Capacity, Multi-Electron Transfer Redox Cathode Material for Sodium Ion Batteries, Electrochimica Acta 161 (2015) 322–328.
- [4] H. Chen, Q. Hao, O. Zivkovic, G. Hautier, L.S. Du, Y. Tang, Y.Y. Hu, X. Ma, C.P. Grey, G. Ceder, Sidorenkite (Na₃MnPO₄CO₃): A New Intercalation Cathode Material for Na-Ion Batteries, Chem. Mater., 25 (2013) 2777–2786.
- [5] N. Hassanzadeh, S.K. Sadrnezhaad, G. Chen, In-situ hydrothermal synthesis of Na₃MnCO₃PO₄/rGO hybrid as a cathode for Na-ion battery, Electrochimica Acta, 208 (2016) 188–194.
- [6] K. Vediappan, A. Guerfi, V. Gariépy, G.P. Demopoulos, P. Hovington, J. Trottier, A. Mauger, C.M. Julien, K. Zaghbi, Stirring effect in hydrothermal synthesis of nano C-LiFePO₄, Journal of Power Sources 266 (2014) 99-106.
- [7] K. Lei, L. Cong, X. Fu, F. Cheng, a.J. Chen, Stirring-assisted hydrothermal synthesis of ultralong α -MnO₂ nanowires for oxygen reduction reaction, Inorg. Chem. Front., 3 (2016) 928-933.
- [8] H. Chen, G. Hautier, G. Ceder, Synthesis, Computed Stability, and Crystal Structure of a New Family of Inorganic Compounds: Carbonophosphates, J. Am. Chem. Soc., 134 (2012) 19619–19627.

8th

INTERNATIONAL CONFERENCE
on MATERIALS ENGINEERING
and METALLURGY

TEHRAN - IRAN
OCTOBER 7-8 , 2019

iMat 2019



تهران - ایران
۱۵ و ۱۶ مهرماه ۱۳۹۸

هشتمین کنفرانس بین المللی
مهندسی مواد و متالورژی

و سیزدهمین کنفرانس مشترک

انجمن مهندسی متالورژی و مواد ایران و انجمن علمی ریخته گری ایران

بیست و سومین کنگره سالانه انجمن مهندسی متالورژی ایران

[9] N. Hassanzadeh, S.K. Sadrnezhaad, G. Chen, Ball mill assisted synthesis of $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ nanoparticles anchored on reduced graphene oxide for sodium ion battery cathodes, *Electrochimica Acta*, 220 (2016) 683–689.