

Sintesis Nanomaterial Mangan Oksida dengan Metode Bebas Pelarut

Nanda Saridewi¹, Syukri Arief², Admin Alif²

¹Kimia, Universitas Islam Negeri Syarif Hidayatullah Jakarta

²Kimia, Universitas Andalas

Email: ndasaridewi@gmail.com

Received: October 2015; Revised: November 2015; Accepted: November 2015; Available Online: August 2016

Abstrak

Mangan oksida (MnO_2) dikenal dengan oksida mangan yang memiliki berbagai polimorfi struktur kristal, seperti β -, α -, δ -, dan γ - MnO_2 . Setiap material oksida mangan ini terdiri atas suatu struktur tunnel. Dengan struktur tunnel yang dimiliki oleh material oksida mangan ini maka ia banyak digunakan sebagai selektif katalis, penukar ion, dan penukar molekul. Mangan oksida ini disintesis menggunakan metode bebas pelarut. Proses sintesis ini dilakukan dengan variasi suhu 90, 120, dan 150 °C. Hasil ini dikarakterisasi dengan XRD dan SEM. Pola difraksi XRD yang dihasilkan menunjukkan bahwa mangan oksida yang terbentuk merupakan β - MnO_2 (pyrolusite) dengan suhu optimum 120 °C. Material yang dihasilkan juga memiliki range nanopartikel dimana ukuran kristalnya mencapai 14.08 nm. Sementara morfologinya berbentuk bulatan. Mangan oksida yang dihasilkan ini dapat mendegradasi zat warna rhodamin B.

Kata Kunci : pyrolusite, bebas pelarut, nanomaterial, degradasi.

Abstract

Manganese dioxide (MnO_2) known as manganese oxide which has a variety polimorfi crystal structure, such as β -, α -, δ - and γ - MnO_2 . Each of manganese oxide material comprises a tunnel structure. With the structure of the tunnel which is owned by manganese oxide material is widely used as selective catalysts, ion exchange, and the exchange of molecules. Manganese oxide is synthesized using free methods solvent. Synthesis process is performed with a temperature variation of 90, 120, and 150 °C. The results was characterized by XRD and SEM. XRD diffraction patterns produced showed that the manganese oxide that is formed is a β - MnO_2 (pyrolusite) with an optimum temperature of 120 °C. The resulting material also has a range of nanoparticles that reach 14:08 nm crystal size. Mangan shaped morphology produced oxide can degrade dye rhodamine B.

Keywords: pyrolusite, solvent-free, biomaterials, degradation.

DOI : <http://dx.doi.org/10.15408/jkv.v0i0.3147>.

1. PENDAHULUAN

Nanomaterial oksida logam transisi satu dimensi (1D), seperti: TiO_2 , VO_x , ZnO_2 , dan MnO_x menjadi suatu kajian yang sangat menarik belakangan ini. Hal ini disebabkan oleh keunikan sifat fisika dan kimianya sehingga banyak diaplikasikan dalam bidang elektronik, optoelektronik, magnetik, dan katalis (Ding *et al.*, 2005). Oksida mangan merupakan oksida logam transisi yang

memiliki berbagai bentuk oksida, diantaranya: MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , dan MnO (Ullmans, 1987).

Mangan dioksida atau MnO_2 merupakan oksida mangan yang memiliki berbagai polimorfi struktur kristal, seperti β -, α -, δ -, dan γ - MnO_2 . Setiap material oksida mangan ini terdiri atas suatu struktur tunnel. β - MnO_2 (pyrolusite), α - MnO_2 (ramsdellite), γ - MnO_2 (nsutite) dan δ - MnO_2 (vernadite) memiliki struktur tunnel (1x1), (1x2), (1x1)(1x2), dan

($1 \times \infty$) secara berturut-turut. Dengan struktur tunnel yang dimiliki oleh material oksida mangan ini maka ia banyak digunakan sebagai selektif katalis, penukar ion, dan penukar molekul (Feng *et al.*, 1998).

Berbagai metode telah dikembangkan untuk mensintesis material mangan dioksida ini. Liu *et al* (2005), telah melaporkan suatu sintesis β - MnO_2 menggunakan metode refluk dengan bahan dasar mangan sulfat hidrat ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), natrium persulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), dan natrium hidroksida. Zheng *et al* (2007), telah berhasil mensintesis kristal tunggal β - MnO_2 melalui metode hidrotermal dalam larutan HCl pada suhu 180°C selama 24 jam. Selain itu, proses sol-gel juga telah digunakan untuk mensintesis material oksida mangan tipe kriptomelan dengan menggunakan *cross-linking* reagent (PVA, gliserol, dan glukosa) dan dengan substitusi kation logam (Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+}) (Liu *et al.*, 2004).

Secara umum, metode sintesis material oksida mangan yang telah dilaporkan ini memerlukan waktu yang relatif lama (1-2 hari) dan perlu kontrol yang kompleks terhadap kondisi reaksi. Untuk itu diperlukan suatu pengembangan metode sintesis yang sederhana dan cepat namun mampu menghasilkan material dengan area permukaan yang luas, kemurnian tinggi, dan memiliki bentuk dan ukuran yang seragam sehingga memiliki nilai jual yang tinggi.

Sun *et al.*, (2005), telah melaporkan suatu metode sintesis *nanosize* zirconia sulfat dengan asam bronsted. Selain itu, Ding *et al.* (2005), juga telah melaporkan sintesis material oksida tipe kriptomelan dengan menggunakan metode ini. Metode ini dikenal dengan metode *solvent-free* (bebas pelarut). Ini merupakan metode satu tahap, tidak memerlukan pelarut, waktu relatif singkat, biaya lebih murah, dan tidak perlu kontrol terhadap kondisi reaksi sehingga berpotensi untuk produksi dalam skala industri. Selanjutnya, metode bebas pelarut ini diharapkan juga mampu mensintesis material mangan dioksida pada suhu yang relatif rendah.

2. METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan yang digunakan

Pada penelitian ini, alat yang digunakan: mortar, peralatan gelas, petridish, oven, peralatan refluks, XRD (*X-Ray Diffraction*) (Rigaku, Co.RAD-2R), SEM (*Scanning*

Electron Microscope) (Hitachi S-530), spektrofotometer UV-Vis (Merck Secomam S1000PC). Sedangkan bahan-bahan yang dibutuhkan adalah ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) dari Merck, ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) dari Wako Pure Chemical, KMnO_4 dari Wako Pure Chemical, dan rhodamin B dari Merck.

Pembuatan material katalis

0.03 mol KmnO_4 (4.74 g) dan 0.045 mol mangan nitrat tetrahidrat (11.02 g) (rasio $\text{KMnO}_4:\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 2:3$) dihomogenkan dalam mortar. Kemudian dipanaskan pada suhu 90, 120, dan 150°C selama 4 jam. Produk yang diperoleh dicuci dengan air dan selanjutnya dikeringkan pada suhu 110°C .

Karakterisasi

Analisis XRD dilakukan di BATAN (Badan Tenaga Atom Nasional) Jakarta. Sedangkan analisis SEM dilakukan di Teknik Pertambangan ITB Bandung. Analisis XRD dilakukan untuk menentukan struktur kristal, derajat kristalinitas, ukuran, dan derajat orientasinya. Sedangkan SEM dilakukan untuk mengetahui morfologi dari permukaan. Analisis UV-Vis dilakukan di Laboratorium Kimia Terapan FMIPA Universitas Andalas untuk melihat degradasi zat warna rhodamin B dengan penurunan absorban.

Uji aktivitas katalitik terhadap degradasi zat warna rhodamin B

Perlakuan dengan variasi massa katalis

Rhodamin B dibuat dalam konsentrasi 2 mg/L. Sebanyak 0.000; 0.025; 0.050 dan 0.750 g katalis ditambahkan kedalam 10 ml larutan rhodamin B 2 mg/L. Setiap larutan didiamkan selama 24 jam pada keadaan tanpa cahaya. Selanjutnya dilakukan pengukuran absorban dengan menggunakan spektrometer UV-Vis.

Perlakuan dengan penambahan katalis dan pemanasan

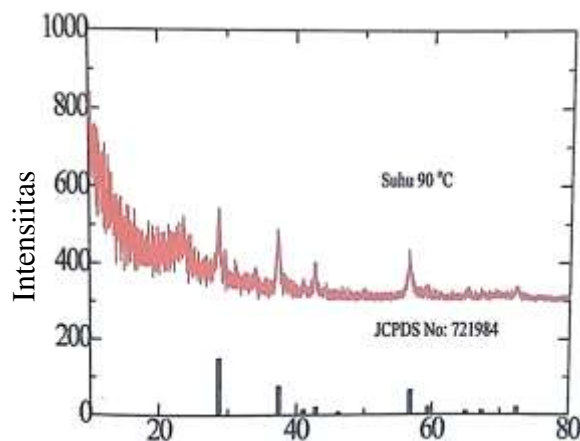
Rhodamin B dibuat dalam konsentrasi 2 mg/L. Sebanyak 0.025 g katalis ditambahkan kedalam 10 ml larutan rhodamin B 2 mg/L. Kemudian dilakukan perlakuan panas pada suhu 50, 60, dan 70°C selama 1 jam. Untuk melihat bagaimana pengaruh pemanasan terhadap degradasi ini maka dilakukan pula pemanasan 10 ml larutan rhodamin B tanpa menggunakan katalis dengan mengambil variasi suhu paling tinggi, yaitu pada 70°C .

Selanjutnya dilakukan pengukuran absorban dengan menggunakan Spektrometer UV-Vis.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini dilakukan dengan metoda bebas pelarut. Sesuai dengan namanya, metode ini tidak menggunakan pelarut. Bahan dasar yang digunakan adalah kalium permanganat dan mangan nitrat tetrahidrat. Kalium permanganat berfungsi sebagai pengoksidasi mangan nitrat. Bilangan oksidasi mangan akan berubah dari Mn^{2+} menjadi Mn^{4+} yang nantinya juga dipercepat dengan pemberian temperatur.

Semua bahan dasar dihomogenkan dalam mortar kemudian dimasukkan kedalam petridish untuk selanjutnya dioven. Metode bebas pelarut ini merupakan suatu metode satu tahap sehingga hanya membutuhkan perlakuan oven untuk mensintesis material tanpa perlu kalsinasi lebih lanjut (Ding *et al.*, 2005). Perlakuan oven dilakukan selama 4 jam dengan variasi temperatur yang relatif rendah yaitu 90, 120, dan 150 °C. Temperatur merupakan faktor penting yang mempengaruhi pertumbuhan kristal dan produk yang dihasilkan (Ding *et al.*, 2005).



(a,u)

Gambar 1. Pola difraksi sinar-X powder oksida mangan pada suhu 90 °C

Produk yang dihasilkan setelah proses oven (pada tiga variasi temperatur) berwarna hitam selanjutnya dicuci dengan aquades untuk menghilangkan ion-ion yang tidak ikut bereaksi. Filtrat yang turun dari hasil pencucian ternyata berwarna bening. Mengingat kalium permanganat berwarna

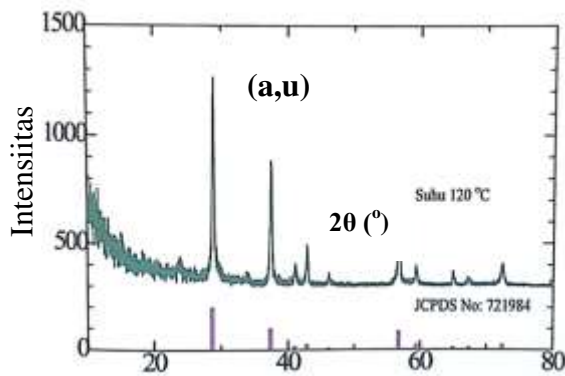
ungu jika dilarutkan dengan air dan mangan nitrat berwarna merah muda (Ullmans, 1987). Hal ini menandakan bahwa telah terjadi reaksi antara kalium permanganat dengan mangan nitrat karena warna filtrat yang turun tidak mewakili kedua bahan dasar yang direaksikan. Selanjutnya produk ini kembali dioven pada suhu 110°C selama 2 jam untuk menguapkan air hasil pencucian. Produk akhir yang didapatkan adalah powder yang berwarna hitam.

Karakterisasi X – Ray Diffraction (XRD)

Analisis XRD digunakan untuk mengetahui susunan atom-atom dalam suatu material kristalin sehingga akan diketahui struktur, orientasi, dan ukuran kristal (West, 1988). Pembuatan powder mangan dioksida mulai dilakukan pada suhu 90°C ini dapat dilihat pada gambar 1. Puncak yang tajam dengan intensitas yang tinggi terdapat pada sudut $2\theta = 28.21^\circ$, dengan merujuk kepada JCPDS No: 72-1984 maka nilai hklnya adalah (1 1 0). Hal ini juga didukung oleh puncak-puncak pada sudut $2\theta = 37.39; 56.59; 42.73; \text{ dan } 72.36^\circ$. Sesuai dengan data pada JCPDS No: 72-1984 ini, maka produk yang terbentuk adalah pyrolusite MnO_2 .

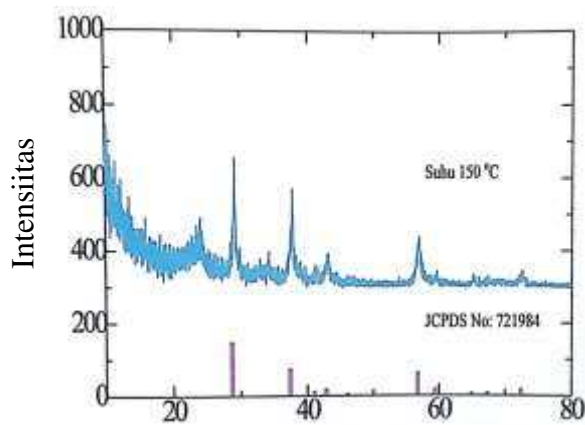
Li *et al.*, (2006) mendapatkan produk pyrolusite setelah pemanasan selama 20 jam pada suhu 180 °C dalam autoclave. Sementara pada penelitian ini, produk pyrolusite sudah dapat dihasilkan pada suhu yang jauh lebih rendah yaitu 90 °C dan dalam waktu yang singkat yaitu selama 4 jam. Ini membuktikan bahwa metode ini jauh lebih sederhana disbanding metode lain (Ding *et al.*, 2005).

Selanjutnya, perlakuan oven dilakukan pada suhu 120 °C. Kenaikan suhu ini dilakukan untuk memperlihatkan bagaimana pengaruh temperature terhadap pembentukan Kristal. Pola-pola difraksi sinar-X dari powder oksida mangan yang dihasilkan pada suhu 120 °C ini dapat dilihat pada gambar 2. Gambar ini memperlihatkan pola yang sama dengan Gambar 8, hanya saja intensitasnya lebih tinggi dan kristalinitasnya jauh lebih bagus. Puncak yang tajam dengan intensitas yang tinggi juga terdapat pada sudut $2\theta = 2.82^\circ$ dengan nilai hkl (1 1 0). Puncak ini juga didukung oleh puncak-puncak dengan sudut $2\theta = 37.43; 56.71; 42.84 \text{ dan } 72.38$. Hal ini juga menunjukkan bahwa produk yang didapatkan adalah pyrolusite MnO_2 (JCPDS-721984).



Gambar 2. Pola difraksi sinar-X powder oksida mangan pada suhu 120 °C

Perlakuan oven dilanjutkan dengan kenaikan 30 °C lagi yaitu pada 150 °C. Pola-pola difraksi sinar-X dari powder oksida mangan yang dihasilkan pada suhu 150°C ini dapat dilihat pada gambar 3. Gambar ini memperlihatkan pola yang sama dengan Gambar 8 dan Gambar 9, namun penambahan suhu menjadi 150 °C, membuat kristalinitas powdernya menjadi sedikit menurun. Puncak yang tajam dengan intensitas yang tinggi terdapat pada sudut $2\theta = 29.06^\circ$ dengan nilai hkl (1 1 0). Puncak ini juga didukung oleh puncak-puncak dengan sudut $2\theta = 37.63$; 56.88; 43.02 dan 72.48. Hal ini juga menunjukkan bahwa produk yang didapatkan masih pyrolusite MnO_2 (JCPDS-721984).



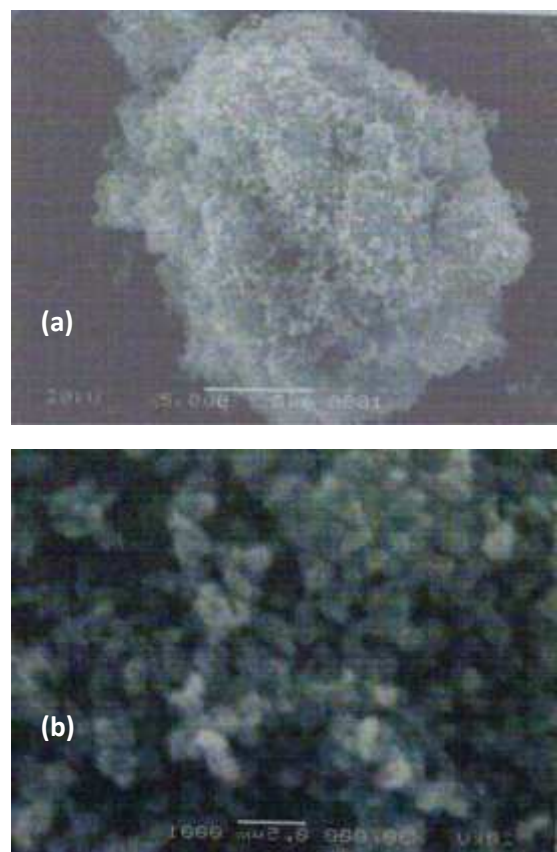
Gambar 3. Pola difraksi sinar-X powder oksida mangan pada suhu 150°C

Scanning Microscope Electron (SEM)

SEM merupakan metoda analisis yang digunakan untuk mengkarakterisasi permukaan sampel. Pada dasarnya, analisis permukaan

melibatkan radiasi permukaan dengan sumber energi (foton, elektron atau ion) yang cukup untuk menembus dan menimbulkan beberapa transisi yang menghasilkan emisi dari permukaan berkas energi yang dianalisis. SEM dilakukan dengan cara menembaki permukaan sampel dengan electron (Sibilia, 1996).

Pengukuran SEM dilakukan untuk material oksida mangan yang dihasilkan dari sintesis pada 120 °C. Pada pembesaran 5.000x butiran-butiran halus. Dengan pembesaran yang lebih besar lagi (30.000x), terlihat semakin jelasnya morfologi permukaan material mangan dioksida berupa bulatan-bulatan dengan ukuran yang hampir seragam dengan range diameter 0.13-0.27 μm. Kedua hal ini dapat dilihat pada gambar 4. Seperti halnya juga yang telah dilaporkan, Ding *et al.*, (2005), berupa butiran halus yang merata pada permukaan material yang disintesis dengan metode bebas pelarut.



Gambar 4. Gambaran SEM powder oksida mangan hasil sintesis pada suhu 120 °C dengan pembesaran 10.000x (a), 20.000x (b)

Ukuran Kristal dengan menggunakan Formula Scherrer

Ukuran Kristal material mangan oksida yang dihasilkan dapat ditentukan dengan menggunakan formula scherrer. Formula ini menggunakan nilai FWHM (*Full Width at Half Maximum*), dimana merupakan data yang diperoleh dari karakterisasi XRD.

Tabel 1. Ukuran Kristal material mangan oksida

Variasi suhu	2 θ ($^{\circ}$)	FWHM ($^{\circ}$)	Ukuran kristal /L(nm)
90	28.76	0.480	16.90
120	28.82	0.576	14.08
150	29.06	0.576	14.09

Berdasarkan tabel 1, terlihat bahwa ukuran material mangan oksida yang dihasilkan dengan metode bebas pelarut ini berukuran nanopartikel. Nanomaterial memiliki range ukuran partikel 1-100 nm. Hal ini menunjukkan bahwa material yang dihasilkan merupakan nanomaterial dengan ukuran kristal mencapai 14.08 nm. Suhu 120 $^{\circ}$ C merupakan suhu yang paling optimal untuk menghasilkan partikel dengan ukuran yang lebih kecil.

Uji aktivitas katalitik melalui degradasi rhodamin B

Arief *et al.* (2007), telah melakukan degradasi rhodamin B dengan menggunakan TiO₂. Sebanyak 25 ml larutan metilen biru 2 mg/L ditambahkan 0,1 g katalis TiO₂, kemudian dilakukan sonolisis untuk mendegradasi zat warna ini. Uji aktivitas katalitik terhadap degradasi zat warna rhodamin B dilakukan pada dua variasi perlakuan. Variasi pertama dilakukan untuk menentukan jumlah optimal dari katalis yang perlu ditambahkan kedalam zat warna sehingga ia terdegradasi. 10 ml larutan rhodamin B 2 mg/L ditambahkan dengan variasi jumlah katalis (0,021; 0,050; dan 0,075 g). Perlakuan ini hanya dilakukan dengan mendinginkan larutan rhodamin B dengan adanya penambahan katalis pada suhu kamar selama 24 jam. Untuk mengetahui kemampuan katalis dalam menderadasi zat warna rhodamin B secara lebih mudah maka dapat dilakukan

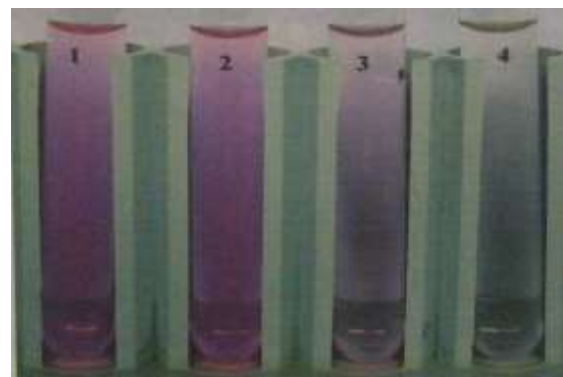
perhitungan persentase degradasi zat warna. Perubahan absorban dan hasil perhitungan persentase degradasi dapat dilihat pada tabel 2.

Tabel 2. Absorban dan % degradasi rhodamin B sebelum dan sesudah penambahan katalis dengan variasi jumlah katalis selama 24 jam

Jumlah katalis (g)	Absorban	% Degradasi*
0.025	0.361	9.52
0.050	0.139	65.16
0.075	0.050	87.46

*Absorban awal : 0.399 pada panjang gelombang 551

Persen degradasi mengalami kenaikan yang sangat drastis pada penambahan 0,050 g katalis. Hal ini juga didukung oleh perbedaan warna yang dihasilkan dari perlakuan variasi jumlah katalis ini. Dimana perbedaan mulai jelas terlihat pada penambahan 0,050 g katalis. Walaupun pada penambahan 0,025 g katalis sudah terjadi perubahan puncak absorban dari larutan. Selanjutnya warna rhodamin B semakin terang (hampir bening) dengan penambahan 0,075 g katalis. Hal ini dapat dilihat dengan jelas pada gambar 5.



Gambar 5. Foto dari perubahan warna rhodamin B tanpa dan dengan penambahan katalis. Tanpa penambahan katalis (1) penambahan katalis 0.025 g (2) 0.050 g (3) 0.075 g (4)

Penambahan 0.025 g katalis belum memperlihatkan perubahan yang begitu jelas maka dilakukan perlakuan lebih lanjut, yaitu dengan pemberian panas. Pemberian panas ini diharapkan dapat membantu terjadinya degradasi ini. Penambahan 0.025 katalis

dengan pemanasan pada 50, 60, dan 70 °C selama 1 jam. Perubahan absorban dan persentase degradasi yang dihasilkan dari penambahan 0.025 g katalis dan pemberian panas dapat dilihat pada tabel 3.

Tabel 3. Absorban zat warna rhodamin B dengan penambahan 0.025 g katalis dan perlakuan panas selama 1 jam

Jumlah Katalis (g)	Pemanasan (°C)	Absorban	% degradasi*
0	70	0.360	3.22
0.025	50	0.319	14.25
0.025	60	0.292	21.50
0.025	70	0.256	30.64

Absorban awal : 0.372 pada panjang gelombang 551

Penambahan 0.025 g katalis dengan adanya perlakuan panas ternyata telah membantu terjadinya degradasi zat warna rhodamin B. Ini diperlihatkan dengan naiknya nilai persen degradasi dari 9.52 menjadi 14.25 setelah diperlakukan pemanasan 50 °C dalam waktu 1 jam. Namun untuk membuktikan bahwa degradasi bukan terjadi karena adanya pengaruh panas maka dilakukan pula perlakuan panas pada zat warna tanpa menambahkan katalis. Dari absorban yang terbentuk dan persen degradasi yang kecil sekali (2.95%) maka dapat dianggap bahwa degradasi memang sangat dipengaruhi oleh adanya katalis, sementara pemanasan hanya membantu terjadinya degradasi tersebut.

Perubahan warna larutan rhodamin B dengan perlakuan variasi jumlah katalis mulai jelas terlihat pada penambahan 0.050 g katalis. Walaupun ini tidak setajam dengan perubahan pada penambahan 0.075 g katalis. Untuk itu dilakukan pula degradasi zat warna rhodamin B ini dengan penambahan 0.050 g katalis yang disertai juga dengan perlakuan panas. Hanya saja suhunya diturunkan 10 °C dari suhu yang diperlakukan terhadap penambahan 0.025 katalis, yaitu pada 40, 50, dan 60 °C. Perubahan absorban dan persen degradasi yang dihasilkan dari perlakuan ini dapat dilihat pada tabel 4.

Tabel 4. Absorban rhodamin B dengan perlakuan panas dan pemberian katalis 0.050 g selama 1 jam

Jumlah Katalis (g)	Pemanasan (°C)	Absorban	% degradasi*
0	60	0.421	3.44
0.050	40	0.183	58.03
0.050	50	0.186	57.33
0.050	60	0.053	87.84

*Absorban awal : 0.436 pada panjang gelombang 554

Warna larutan zat warna rhodamin B setelah perlakuan dengan penambahan 0,050 g katalis yang disertai dengan perlakuan panas telah memperlihatkan perbedaan yang cukup nyata. Warna yang awalnya tidak mencapai keadaan hampir bening pada penambahan 0,050 g katalis dengan pendiaman suhu kamar, dapat dicapai ketika diperlakukan dengan pemberian panas pada suhu 60 °C. Ini juga dibuktikan dari hasil perhitungan persen degradasinya yang berubah dari 65.16% menjadi 87.84%. Seperti halnya yang terjadi pada penggunaan TiO₂ untuk degradasi zat warna metilen biru (Lasmiyati, 2006).

4. SIMPULAN

Material mangan oksida dapat dibuat dengan menggunakan metode bebas pelarut, dalam bentuk β -MnO₂ (pyrolusite). Dari variasi yang diberikan, terlihat bahwa kristalinitas yang tinggi dihasilkan pada suhu 120 °C. Material mangan oksida yang dihasilkan merupakan nanomaterial dengan ukuran kristal mencapai 14.08 nm. Mangan oksida ini memiliki kemampuan katalitik yang baik dalam mendegradasi zat warna rhodamin B.

DAFTAR PUSTAKA

- Arief S, Safni, PP Roza. 2007. Degradasi senyawa rhodamin b secara sonolisis dengan penambahan TiO₂ hasil sintesa melalui proses sol-gel. *J. Ris, Kim.* 1(1): 64-70.
- Ding YS, XF, Shen S, Sithambaran S, Gomez R, Kumar V, Mark B, Crisostomo SL, Suib, M Aindow. 2005. Synthesis and catalytic activity of cryptomelan-type manganese dioxides nanomaterials produced by a novel solvent-free method. *J. Chem, Mater.* 17: 5382-5389.
- Feng Q, K Yanagisawa, N Yamasaki. 1998. Hidrotermal soft chemical process for

- synthesis of manganese oxides with tunnel structures. *J. Porous Mat.* 5: 153-161.
- _____, H Kanoh, K Ooi. 1999. Manganese oxides porous crystals. *J. Chem. Mater.* 9: 319-333.
- Lasmiyati. 2006. Pembuatan powder TiO₂ doped-M (M= Ni, Cu, Zn) dengan metoda sol-gel dan uji aktivitas katalitik pada metilen biru. [Tesis]. Padang(ID): Program Pascasarjana Universitas Andalas.
- Li WN, J Yuan, S Gomez Mower S. Sithambaram SL Suib. 2005. Synthesis of single crystal manganese oxide octahedral molecular sieve (OMS) nanostructures with tunable and shapes. *J.Phys.Chem.B.* 110:3066-3070.
- Liu XM, SY Fu, CJ Huang. 2005. Synthesis characterization and magnetic properties of β -MnO₂ nanorods. *Powder Tech.* 154:120-124.
- Liu J, YC Son, J Cai, XF Shen, SL Suib, M Aindow. 2004. Size control metal substitution and catalic application of cryptomelan nanomaterials prepared using cross –linking reagents. *J. Chem, Mater.* 16:276-285.
- Sibilia JP. 1996. *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis I, 2nd ed.* USA: Wiley-VCH.
- Sun Y, S Ma, Y Du, L Yuan, S Wang, J Yang, F Deng, FS Xiao. 2005. *J.Phys,Chem,B,* 109:2576.
- Ullmans. 1987. *Encyclopedia of Industrial Chemistry* 6(16). Cambridge, New York (USA): 124-131.
- West AR. 1988. *Solid State Chemistry and Its Applications.* New York (USA): Jhon Willey and Sons Ltd. 65-75.
- Zhang L, ZH Liu, X Tang, J Wang, K Ooi. 2007. Synthesis and characterization of β -MnO₂ single crystal with novel tetragonous morphology. *Materials Research Bulletin.* 42:1432-143.