

Hydrothermal Synthesis and Electromagnetic Characteristics of α-MnO₂ Nanorods

Hong-tao Guan, Yu-de Wang, Jing Zhu, Gang Chen

Department of Materials Science and Engineering, School of Physical Science & Technology, Yunnan University, Kunming, P. R. China 650091 htguan06@vnu.edu.cn

Abstract: α -MnO₂ nanorods were prepared with hydrothermal method using manganese sulfate (MnSO₄·H₂O) and potassium permanganate (KMnO₄) as raw materials in a stainless-steel autoclave at 160 °C for 48 h. The crystalline structure, morphology and microstructure of the products were characterized by XRD, FESEM and TEM. The temperature dependent dielectric properties in the frequency ranges 1 kHz to 1 MHz were also discussed at the temperature 223 K to 393K. The results show that the products are tetragonal α -MnO₂ nanorods with straight and smooth surfaces. Its diameter is about 30 nm and lengths are up to 0.5–1 μ m. The dielectric constants and dielectric loss tangents all increase with temperature and decrease with frequency. With the decreasing of temperature, there turns less difference between the dielectric loss tangents at different frequencies.

Keywords: manganese dioxide; nanorods; dielectric properties; temperature dependence

α -MnO₂纳米棒的制备及其电磁性能

管洪涛,王毓德,朱静,陈刚

云南大学 物理科学技术学院材料系, 昆明, 中国, 650091 htguan06@ynu.edu.cn

摘 要:以硫酸锰和高锰酸钾为原料,通过水热合成法在160℃保温48h制备出了α-MnO₂纳米棒。通 过X射线衍射(XRD)、扫描电镜(FESEM)、透射电镜(TEM)对材料的晶体结构和微观形貌进行了表 征,并对产物在1-1000 kHz 频段内的介电性能随温度的变化关系进行了分析。结果表明,所得α-MnO₂ 纳米棒直径约为30 nm,长度为0.5-1 μm。产物的介电常数随频率的增加而降低,而随温度的升高而 增大。随着频率的增加和温度的降低,在不同条件下的介电损耗差距也逐渐减弱。

关键词:二氧化锰;纳米棒;介电性能;温度效应

1 引言

二氧化锰一直是重要的电池电极活化材料和氧化 还原反应的催化剂。自然界中,二氧化锰存在 α -,

β-, γ-, ε- 和δ-MnO₂等多种不同的晶体结构, 其基本结构单元是由1个锰原子与6个氧原子配位组 成的[MnO₆]密堆积结构。这些结构互相结合而形成变 化多端的复杂网络,并由此派生出多种组成和晶体结 构,而且每一种晶体结构都具有各自不同的物理和化 学性能^[1]。Bach等曾指出,二氧化锰的电化学性能与 其颗粒形貌、晶体结构以及表观密度等因素都有着重

基金项目:国家自然科学基金项目(20901066);云南省教育厅科 研基金项目(08Y0042)。 要的关系[2]。

近年来,一维纳米材料由于其独特的电学、声学 及催化性能而在电子、电磁和纳米器件等领域得到广 泛的关注和应用^[3]。而低维结构的二氧化锰纳米材料 具有更高的比表面积和表面活性,因此有望获得更好 的活性和性能。目前已有诸多制备二氧化锰纳米线、 纳米棒的报道,他们都对不同晶体结构二氧化锰纳米 材料的形成机理、颗粒形貌及相关性能进行了研究 ^[3-8]。目前对一维纳米结构二氧化锰材料的研究多集中 在其形成机理和电化学性能方面,以及少数磁性能^[4, 8-9]和微波频段吸收性能的研究^[10-12]。而材料的电磁性 能除了受频率和压力等因素的影响外,温度也会通过 弛豫方程对材料的电磁性能产生很重要的作用^[13]:



 $\tau = \tau_0 \exp(-E_a/kT)$ 。其中 τ_0 为指前因子, E_a 表示 活化能, k 为 Boltzmann 常数。同时,温度的升高会 导致材料内部偶极子运动加剧,这些偶极子在电磁场 作用下发生重排,也会造成材料极化能力发生变化^[14]。 但目前对二氧化锰电磁性能的研究多集中在不同晶体 结构材料的介电性能和吸波性能方面,极少涉及到温 度对材料的介电性能方面的影响研究^[15]。

本文通过水热法制备出了 α-MnO₂ 纳米棒,并对 其填充聚乙烯醇 (PVA)复合材料在1kHz-1 MHz 频 段内的电磁性能进行了研究,考查了其介电性能随测 试频率和温度的变化关系,并初步探讨了其电磁损耗 机理。

2 实验

2.1 样品制备

本实验中, MnO₂ 纳米棒的制备是基于下列化学 反应式:

 $3MnSO_4 H_2O + 2MnO_4^- \rightarrow 3SO_4^{2-} + 5MnO_2 (s) + H_2O$ (1)

将 3.16 g KMnO₄和 5.07 g MnSO₄·H₂O 粉末分别 溶入适量的去离子水中,充分搅拌至澄清溶液后将两 种溶液混合,磁力搅拌 30 min。然后将该混合溶液转 移至 160 ml 聚四氟乙烯内衬的高压釜内。经密封后在 160 ℃温度下反应 48 h。反应完成后将高压釜取出自 然冷却至室温。反应产物经去离子水和无水乙醇反复 洗涤、过滤,在 100 ℃温度下干燥 8 h,得到待分析 样品。

2.2 性能测试和表征

利用 X 射线衍射仪(XRD, DSC-2000 型)测定 样品的晶体结构。测试中采用 Cu 靶(波长为1.5406Å), 扫描角度为 10-80°,步进角度 0.02°。采用扫描电子显 微镜(FESEM, HITACHI S-4800)和透射电子显微镜 (TEM, TECNAI G²20 S-Twin)观察样品的表面形貌 和微观结构。

将所得 MnO₂样品粉末与聚乙烯醇 (PVA) 混合, MnO₂的填充率为 85wt%,将其压制成直径为 15 mm, 厚度为 2 mm 的片状试样,在 60 ℃温度下加热烘干 24 h 后,利用 Agilent 4294A 精密阻抗分析仪和 Espec SU-261 环境温度箱测试材料的介电性能。测试频段为 1-1000 kHz,测试温度为 223-393 K。

3 结果与讨论

3.1 结构与形貌分析

图 1 为加热 48 h 所得样品的 XRD 曲线。由图中 可以看出,所得产物为纯相的四方晶系 α-MnO₂ (JCPDS No. 44-0141)。各衍射峰的峰值强度都比较 强,而且没有其它物相的杂峰出现,说明 MnO₂的纯 度和结晶度比较好。



图 2 和图 3 为所得样品的 SEM 和 TEM 图像。由 图 2 可以看出,加热 48 h 后所得 MnO₂颗粒基本为纳 米棒状结构,其直径约为 30 nm,长度约为 0.5-1 μm, 而且纳米棒的表面比较光滑。图 3 为单根纳米棒的 TEM 和 SAED 照片,由图中可以看出所得 α-MnO₂纳 米棒的结晶化程度较高,这也与 XRD 的测试结果相 一致。

3.2 介电性能分析

材料的介电性能由参数介电常数 ε 来表征。它是 用来表示介电材料分子在电场中极化程度的物理量, 可以表示为 $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$,其中 $\varepsilon_0 = (1/36\pi) \times 10^{-9}$ F/m 是自由空间(真空)中的绝对介电常数。 ε_r 是一个表 征材料相对介电常数的无量纲数,一般可以表示为 $\varepsilon_r = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r''$,而材料对入射电磁波的损耗程度则 可由材料的介电损耗来表征: $\tan \delta_e = \varepsilon'/\varepsilon''$ 。其中 $\varepsilon_r' 和 \varepsilon_r'' 分别表示介电常数的实部和虚部,而虚部$ 跟微波频段内由于电偶极子极化而引起的电场损耗有 关。根据 Debye 方程,材料的复介电常数可以表示为^[13]:

$$\varepsilon_r = \varepsilon'(f) - j\varepsilon''(f) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + j\omega\tau_0}$$
(2)



Figure 2. SEM image of the product 图 2 所得 MnO₂颗粒的 SEM 图片



Figure 3. TEM and SAED images of the product 图 3 所得 MnO₂颗粒的 TEM 图片

由此即可得到:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau_o^2}, \quad \varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty})\omega\tau_o}{1 + \omega^2 \tau_o^2} \qquad (3)$$

其中, *ω*, *τ_o*, *ε_s* 和*ε_∞*分别表示角频率, 弛 豫时间,静态介电常数和光学介电常数。可以看出, 材料的介电常数不仅与频率和压力等因素有关,同时 也与温度有着密切的关系。

本实验中所得 α-MnO₂ 颗粒的介电常数随温度和 频率的变化关系如图 4 所示。由图中可以看出,在相 同的测试温度下,材料的介电常数随频率的增加而降 低,如在293K的温度下,当频率由1 kHz增加至1 MHz 时,材料的介电常数由 68.2 降为 17.8。



Figure 4. Frequency and temperature dependent dielectric constants 图 4 所得 MnO₂颗粒的介电常数随频率和温度的变化关系

二氧化锰的介电常数主要来源于材料内部的界面 极化和空间电荷极化。α-MnO₂是以[MnO₆]八面体共棱 形成单链,并沿c轴伸展而形成的复杂网络结构。在晶 体内部存在较多的空穴和隧道结构,这些结构可以吸 引外部离子进入晶体内部^[18]。在外界电磁场作用下, 晶体结构内部的载流子向正负极两端移动,最终聚集 在界面处形成界面极化和空间电荷极化。这种极化是 造成二氧化锰材料介电损耗的重要原因之一。由于空 间载流子的堆积需要一定的过程和时间以使得载流子 的轴向与外加电磁场方向相同。随着频率的增加,载 流子的变化远远跟不上外加电磁场方向的变化,造成 二氧化锰极化能力降低^[19],由此导致二氧化锰的介电 常数随频率的增加而呈现降低的趋势,此即为MnO₂ 材料的频散效应。

由图 4 中还可以看出,在相同的测试频率下材料的介电常数随温度的升高而缓慢增大。在频率分别为



1 KHz 和 1 MHz 条件下,当测试温度由 233 K 升高至 393 K 时, MnO₂的介电常数由 45.1 和 7.4 分别增加至 123.6 和 78.6。这是因为当温度很低时,材料极化的弛 豫时间较长,分子热运动较弱,此时的介电常数主要 由快速极化提供,在一定的温度范围内变化比较缓慢 ^[20]。随着测试温度的增加,分子热运动加剧,材料比 较容易被极化,同时二氧化锰内部载流子运动加剧, 将有更多的局域化的偶极子被释放出来,这些偶极子 在电磁场作用下发生重排,导致材料的极化能力大大 增强,所以介电常数会得到迅速增大^[14]。

图 5 表示的是材料的介电损耗随测试频率和温度 的变化关系曲线。由图中可以看出,材料的介电损耗 角正切随温度的升高而增大,而随频率的增加逐渐降 低。温度为 293 K 的条件下,当测试频率由 1 kHz 增 加至 1 MHz 时,材料的介电损耗由 94.9 逐渐降至 1.3。 由图 5 还可以看出,α-MnO₂在 363 K 和 1 kHz 下的介 电损耗角正切不仅数值达到最大,而且随频率和温度 的变化最为明显。



Figure 5. Temperature and frequency dependent dielectric loss tangents. The insert is the enlarged view in 100 kHz-1 MHz 图 5 所得 MnO₂ 的介电损耗随温度的变化关系

随着温度降低至233 K,α-MnO₂的极化能力降低,导致介电损耗急剧降低,同时介电损耗随频率的变化 程度也逐渐减弱。同样,随着频率的增加,材料的极 化能力减小,导致温度对材料极化能力的影响也逐渐 减弱,最终使得介电损耗随温度变化的敏感程度降低。 所以随着测试频率的升高和温度的降低,材料在不同 测试条件下的介电损耗差距逐渐减小。

4 结论

利用水热合成法制备了 α-MnO₂ 纳米棒,其直径 约为 1 μm,长度为 0.5-1 μm,而且具有平直且光滑的 表面。其介电常数和介电损耗性能均随频率的增加而 降低,而随温度的升高而增大。随着测试温度的降低 和频率的增加,材料在不同测试条件下的介电损耗差 别逐渐减弱。

References (参考文献)

- M. M. Thacheray. Manganese Oxides for Lithium Batteries[J]. Prog. Solid State Chem. 1997, 25 (1-2): 1-71.
- [2] S. Bach, M. Henry, N. Baffier, J. Livage. Sol-gel Synthesis of Manganese Oxides[J]. J. Solid State Chem. 1990, 88 (2): 325-333.
- [3] Xun Wang, Yadong Li. Synthesis and Formation Mechanism of Manganese Dioxide Nanowires/Nanorods[J]. *Chem. Eur. J.* 2003, 9 (1): 300-306.
- [4] Xianning Liu, Shaoyun Fu, Chuanjun Huang. Synthesis, Characterization and Magnetic Properties of β-MnO₂ Nanorods[J]. *Powder Techno*. 2005, 154 (2–3): 120-124.
- [5] Yong Chen, Chang Liu, Feng Li, Huiming Cheng. Preparation of Single-crystal α-MnO₂ Nanorods and Nanoneedles From Aqueous Solution[J]. J. Alloy Comp. 2005, 397 (1–2):282-285.
- [6] Xiaodan Sun, Chunlai Ma, Yude Wang, Hengde Li. Preparation and Characterization of MnOOH and β-MnO₂ Whiskers[J]. *Inorg. Chem. Commun.* 2002, 5 (10): 747-750.
- [7] Lili Li, Ying Chu, Yang Liu, Lihong Dong. Synthesis and Shape Evolution of Novel Cuniform-like MnO₂ in Aqueous Solution[J]. *Mater. Lett.* 2007, 61 (7):1609-1613.
- [8] Bo Tang, Guangli Wang, Linhai Zhuo, Jiechao Ge. Novel Dandelion-like Beta-Manganese Dioxide Microstructures and Their Magnetic Properties[J]. *Nanotechnology*. 2006, 17 (4): 947-951.
- [9] Guangli Wang, Bo Tang, Linhai Zhuo, Jiechao Ge, Mei Xue. Facile and Selected-Control Synthesis of β-MnO₂ Nanorods and Their Magnetic Properties[J]. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 2006 (11): 2313-2317.
- [10] Y. Duan, H. Ma, X. Li, S. Liu, Z. Ji. The Microwave Electromagnetic Characteristics of Manganese Dioxide with Different Crystallographic Structures[J]. *Physica B.* 2010, 405 (7): 1826-1831.
- [11] H. Guan, Y. Zhao, S. Liu, S. Lv. Application of Manganese Dioxide to Electromagnetic Wave Absorber: Effective Permittivity and Absorbing Property[J]. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2006, 36 (3): 235-239.
- [12] H. Guan, S. Liu, Y. Zhao, Y. Duan. Electromagnetic Characteristics of Nanometer Manganese Dioxide Composite Materials[J]. J. Electron. Mater. 2006, 35 (5): 892-896.
- [13] K. C. Kao. Dielectric Phenomena in Solids[M]. California: Elsevier Academic Press, 2004. 92.
- [14] M. A. Ahmad, E. Ateia, L. M. Salah, A. A. El-Gamal. Effect of Sintering Conditions on the Electrical Properties of Ni_{1-x}Zn_xLa_{0.05}Fe_{1.95}O₄[J]. *Phys. Stat. Sol.* (a). 2004, 201 (13): 3010-3022.
- [15] Xiaoling Shi, Maosheng Cao, Xiaoyong Fang. High-temperature Dielectric Properties and Enhanced Temperature-response Attenuation of β-MnO₂ Nanorods [J]. *Appl. Phys. Lett*, 2008, 93: 223112.

[16] Bo Li, Huajun Sun, Wen Chen. Tunable Hydrothermal Synthesis of Bismuth Ferrites[J]. *Chinese J. Inorg. Chem.* 2009, 25 (10): 1848-1852 (Ch).
李波,孙华君,陈文.水热法可控制备铋铁系化合物材料[J] 无机化学学报,2009,25 (10): 1848-1852.

[17] Xiong Zhang, Wensheng Yang, Junjiao Yang, D. G. Evans.



Synthesis and Characterization of α -MnO₂ Nanowires: Self-assembly and Phase Transformation to β -MnO₂ Microcrystals[J]. *J. Cryst. Growth.* 2008, 310 (3): 716-722.

- [18] Xi Xia. Crystal Structure, Preparation and Dischaege Performance for Manganese Dioxides and Related Manganese Oxides (I)[J]. Battery Bimonthly. 2004, 34 (6): 411-414 (Ch). 夏熙. 二氧化锰及相关锰氧化物的晶体结构、制备及放电性能 (1)[J]. 电池. 2004, 34 (6): 411-414.
- [19] B. P. Rao, K. H. Rao. Effect of Sintering Conditions on Resistiv-

ity and Dielectric Properties of Ni - Zn ferrites[J]. J. Mater. Sci. 1997, 32 (22): 6049-6054.

[20] Hongshun Hao, Peng Fu, Li Gong, Shuhai Wang. Microwave-transparent Mechnism and Recent Achivements of Microwave-transparent Materials by SiO₂ System[J]. *Foshan Ceramics*. 2007, (3): 33-37 (Ch). 郝洪顺, 付鹏, 巩丽, 王树海. 二氧化硅体系透波材料的透波 机理及研究现状[J]. 佛山陶瓷. 2007, (3): 33-37.