

自生核壳结构 MnO_2 的电磁性能及其生长机理研究

马 贺¹ 段玉平^{*,1} 张 佳¹ 刘顺华¹ 冀志江²

(¹ 大连理工大学材料科学与工程学院, 大连 116085)

(² 中国建筑材料科学研究总院, 北京 100024)

摘要: 采用水热合成法, 以 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作氧化剂, 以 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为锰源, 制备了自生核壳结构 MnO_2 粉体。利用 X 射线粉末衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、振动样品磁强计和热重分析对产物进行成分、晶型、形貌、磁性能和热稳定性分析, 并通过电磁参数的测试对产物的电磁特性以及电磁波损耗机制进行阐述。结果表明: 所制得粉体是直径 3~5 μm 的核壳结构海胆球形 MnO_2 , 其复介电常数实部在 8.40~5.35, 虚部在 2.66~2.07; 复磁导率实部和虚部都很小, 分别在 1.04~1.14 和 0.03~0.21 范围内。最后分析了核壳结构 MnO_2 的电磁波损耗机制以及热稳定性能。

关键词: MnO_2 ; 核壳结构; 电磁特性; 生长机制

中图分类号: O614.71+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)12-2119-05

Electromagnetic Properties and Growth Mechanism of Manganese Dioxide Powder with Self-grown Core-Shell Structure

MA He¹ DUAN Yu-Ping^{*,1} ZHANG Jia¹ LIU Shun-Hua¹ JI Zhi-Jiang²

(*School of Material and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116085*)

(*China Building Materials Academy, Beijing 100024*)

Abstract: MnO_2 powder with self-grown core-shell structure was prepared by hydrothermal synthesis using $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ as the oxidizing agent and $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as the Mn source. The composition, crystal shape, morphology, magnetic characteristic and thermal stability of the samples were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), vibrating sample magnetometry (VSM) and thermogravimetric analysis (TG, DTA), respectively. In addition, the electromagnetic properties and microwave loss mechanism of MnO_2 specimens are discussed based on the tested electromagnetic parameters, such as the dielectric constant and permeability. The results show that MnO_2 powders have a self-grown core-shell structure with diameters of 3~5 μm , the real and the imaginary part of the complex relative permittivity are 8.40~5.35 and 2.66~2.07, respectively, whereas the real and imaginary part of the complex permeability are as small as 1.04~1.14 and 0.03~0.21, respectively. Finally, the microwave loss mechanism and the thermally stable performance of MnO_2 with core-shell structure are suggested.

Key words: manganese dioxide; core-shell structure; electromagnetic properties; growth mechanism

二氧化锰是一种具有重要工业用途的氧化物, 其离子交换性能、分子吸附性能和电化学性能, 使其

在催化和电极材料等领域, 展现出优越的实用价值和商业价值。特别是其灵活的晶体结构和形貌特征

收稿日期: 2009-06-22。收修改稿日期: 2009-10-09。

十一五国家科技支撑计划重大项目 (No.2006BAJ02A11-2), 国家科技基础条件平台建设项目 (No.2005DKA10400) 和大连理工大学青年教师培养基金资助。

*通讯联系人。E-mail: duanyp@dlut.edu.cn

第一作者: 马 贺, 女, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 电磁波吸收材料。

更是引起了研究者的极大兴趣。

二氧化锰具有 α 、 β 和 γ 等 5 种主晶及 30 余种次晶,而每种晶型都具有其特定的晶体结构、颗粒形貌以及体密度等^[1],目前人们通过优化制备工艺得到球状核/壳结构^[2-4]、棒状^[5,6]、纳米纤维^[7,8]和蒲公英状^[9]等不同形态的二氧化锰,对其催化性能和电化学性能进行了研究,并对这些形态的形成机制也有了初步的认识。在公开发表的文献中,Guan 等^[10,11]对商用二氧化锰的吸波性能进行了研究,发现二氧化锰优异的电磁波吸收性能,Yan 等^[12]对海绵状多孔二氧化锰吸波性能进行了研究,发现具有较好的吸收特性。从以上分析可以看出,对于二氧化锰的不同形态和晶型研究较为广泛,但对于核壳结构二氧化锰的电磁特性以及电磁波损耗机理目前还未见报道。

本工作采用水热合成法,以 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -(NH_4)₂S₂O₈ 反应体系为研究对象,制备了核壳结构 MnO_2 粉体,并报道了其生长机理、电磁特性以及电磁波损耗机理。

1 实验部分

1.1 试样制备

$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯,天津市科密欧化学试剂公司);(NH_4)₂S₂O₈(分析纯,天津市科密欧化学试剂公司);去离子水($0.055 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

将 11.0 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 8.1 g (NH_4)₂S₂O₈ 加入 100 mL 蒸馏水中,磁力搅拌 30 min,然后移入装有聚四氟乙烯(PTFE)衬里的不锈钢高压釜中,同时加入适量的蒸馏水,使高压釜的填充度达到 80%,在 60 °C 的温度下反应 1~24 h 后,高压釜自然冷却至室温,将所得沉淀分别用乙醇和蒸馏水反复洗涤至中性,60~70 °C 空气中干燥 24 h,得到黑色粉末产物。

1.2 表征

MnO_2 粉末的物相结构表征采用 X 射线衍射仪(日本岛津 XRD-6000 型,管压 40 kV,管流 30 mA,

采用正比探测器,X-射线源为石墨单色器滤波的 $\text{Cu K}\alpha$ 线,波长 0.154 06 nm,扫描范围 20°~80°,步长 0.04°)。形貌采用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM)分析,用 DSC822/TGA/SDTA851 型热重分析仪测定粉体的热性能,JDM-13 振动样品磁强计(VSM)测定样品的磁性能。

采用 HP8722ES 网络法测量电磁参数,夹具为同轴反射传输系统,测定样品在 2~18 GHz 范围内电磁参数随频率的数值变化。具体测试是将所得的粉体与密度为 $0.87 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的固体石蜡按一定质量比混合,在专用模具中制成厚度为 2 mm,内径为 $\Phi 3 \text{ mm}$,外径为 $\Phi 7 \text{ mm}$ 的同轴试样,填料的填充率为 60%,测定二氧化锰-固体石蜡复合材料的复介电常数和复磁导率。

2 结果与讨论

2.1 MnO_2 成分和形貌分析

图 1 为不同反应时间(1、12 和 24 h),反应温度 60 °C 时的 XRD 图。由图可见,在 60 °C 时,产物均为 $\gamma\text{-MnO}_2$ (与标准图 PDF 14-0644 相符合)。

利用 SEM 观察不同反应时间下水热产物的形貌,如图 2 所示。在反应时间为 1 h 时,产物是直径

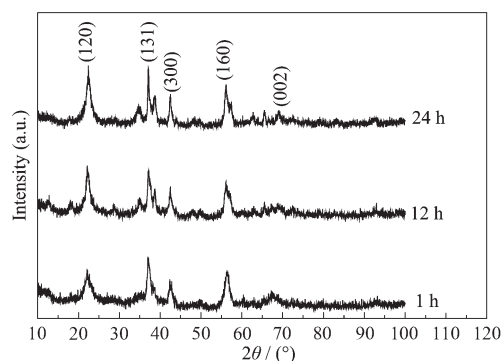
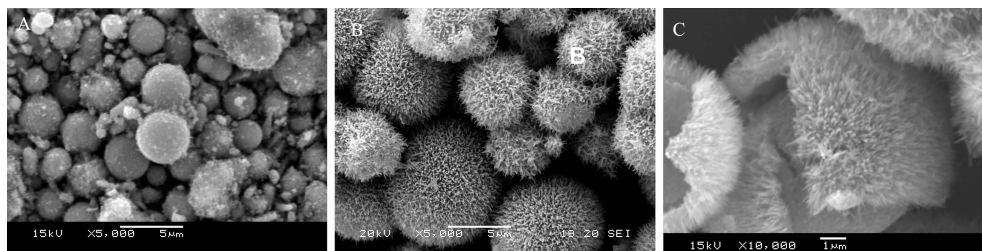


图 1 不同反应时间(60 °C)的水热产物的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of the products prepared at 60 °C for different reaction times



(a) 1 h; (b) 12 h; (c) 24 h

图 2 不同反应时间的(60 °C)的水热产物的 SEM 形貌

Fig.2 SEM images of the products prepared at 60 °C for different reaction times

约为 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 的圆球状,而当反应时间增加到 12 h 时,球状颗粒表面形成一种毛刺结构,形似海胆状。随着反应时间增加到 24 h,球状颗粒表面层继续生

长,最后分层脱离,形成海胆形核壳结构 MnO_2 ,这从如图 3 所示的 TEM 图也能看出。

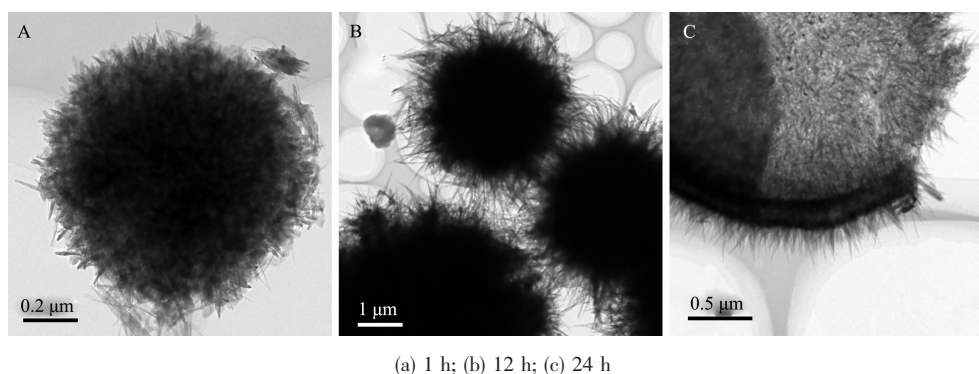


图 3 不同反应时间的(60 °C)的水热产物的 TEM 形貌

Fig.3 TEM images of the products prepared at 60 °C for different reaction times

2.2 自生核壳结构 MnO_2 的生长机制

通过对海胆球形 MnO_2 的扫描透射电镜图和 XRD 分析可知,海胆球形 MnO_2 的生长过程主要经历如下两个过程(如图 4 所示):(1)表面光滑的实心微米球表面逐渐生长出纳米线,形成实心的海胆状结构;(2)海胆状结构的表面纳米线继续外延生长,最后表面层与实心部分分层脱离,从而形成海胆形自生核壳结构 MnO_2 。形成核壳结构的原因根据文献^[24]分析认为,随着反应速度的逐渐放缓,热力学稳定体系逐渐形成,纳米棒状的二氧化锰晶体在反应初始阶段所形的球状颗粒表面上生长,从而形成像海胆状的球状颗粒,而随着棒状二氧化锰在球颗粒表面逐渐形成牢固的外壳以及二氧化锰整体颗粒结晶化的进行,最初形成的球颗粒由于结晶程度小而收缩,最后导致核/壳分离,形成海胆形自生核/壳结

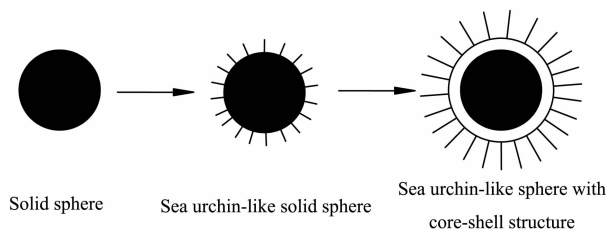


图 4 自生核壳结构 MnO_2 形成演变图

Fig.4 Scheme of the morphology evolution of MnO_2 grain with self-grown core-shell structure

构二氧化锰颗粒。

2.3 自生核壳结构 MnO_2 的磁性能

自生核壳结构 MnO_2 的磁滞回线如图 5 所示,其中插图为中心回线部分的放大图。表 1 为测得的磁性能参数,即比饱和磁化强度(σ_s)、剩余磁化强度(σ_r)和矫顽力(H_c)。从图中可以看出,在室温下核壳结构 MnO_2 呈现铁磁性,其比饱和磁化强度为 $4.13\ \text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$,矫顽力为 $119.04\ \text{A}\cdot\text{m}^{-1}$ 。从磁滞回线形状窄而长,剩余磁感强度和矫顽力都很小,可以推断出所制备 MnO_2 属于软磁材料,从图中还可以看出,磁滞回线所包围的面积较小,可以推断核壳结构

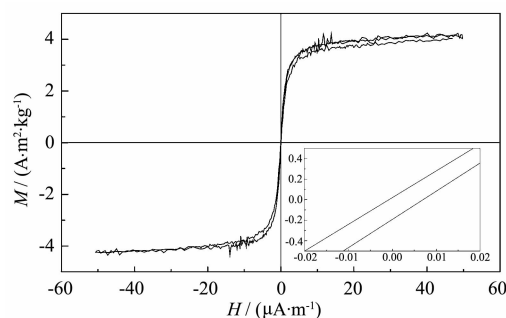


图 5 核壳结构 MnO_2 的磁滞回线,插图为中心回线部分的放大图

Fig.5 Hysteresis loop of MnO_2 grain with self-grown core-shell structure. The inset shows the local enlargement of central part of the loop.

表 1 核壳结构 MnO_2 的磁性能参数

Table 1 Magnetic property of MnO_2 grain with self-grown core-shell structure

Sample	$\sigma_s / (\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1})$	$\sigma_r / (\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1})$	σ_r / σ_s	$H_c / (\text{A}\cdot\text{m}^{-1})$
Core-shell structure MnO_2	4.13	0.05	0.011	119.04

MnO₂ 磁滞损耗较小。

2.4 自生核壳结构 MnO₂ 的电磁特性

图 6(A) 是核壳结构 MnO₂ 介电常数实部 ϵ' 和虚部 ϵ'' 随频率的变化曲线。从图中可以看出, 介电常数实部 ϵ' 和虚部 ϵ'' 都随着频率的升高而降低, 分别从 2 GHz 的 8.40 和 2.66 降到 18 GHz 的 5.35 和 2.07。图 6(B) 是核壳结构 MnO₂ 磁导率实部 μ' 和虚部 μ'' 随频率变化的曲线, 可以看出, 随着频率的增大, 磁导率实部 μ' 出现几个共振吸收峰, 磁导率虚部 μ'' 在高频段突然增大。但 μ' 和 μ'' 的数值都较小, 分别在 1.04~1.14 和 0.03~0.21 范围内, 这表明, 核壳结构 MnO₂ 在高频有一定的磁损耗, 但损耗较小, 这与图 5 结果相一致。图 7 是核壳结构 MnO₂ 介电损耗角正切和磁损耗角正切随频率变化的曲线, 可以看出, 介电损耗角正切值在 0.32~0.39 范围内, 磁损耗角正切值在 0.02~0.19 范围内。这证明核壳结构 MnO₂ 的介电损耗性能远远优于磁损耗性能。

发生上述试验现象的原因主要归结为以下几方

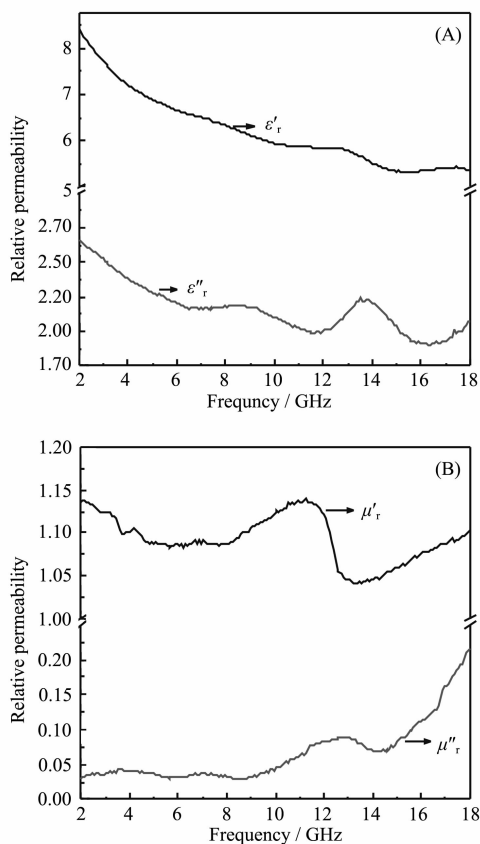


图 6 核壳结构 MnO₂ 颗粒的复介电常数和复磁导率

Fig.6 Complex relative permittivity(A) and permeability (B) of grain with self-grown core-shell structure

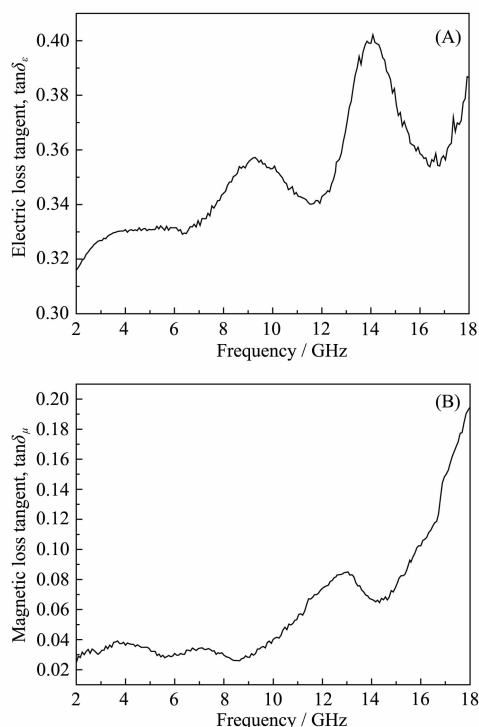


图 7 核壳结构 MnO₂ 颗粒的介电损耗角正切和磁损耗角正切

Fig.7 Electric loss tangent (A) and magnetic loss tangent (B) of MnO₂ grain with self-grown core-shell structure

面: 对于核壳结构 MnO₂ 的介电特性, 当外加电场频率 $\omega \rightarrow 0$, 此时不存在极化损耗, 相对介电常数达最大值, 介电损耗角正切为最小值, 介电损耗主要由漏导引起; 当 ω 增加至某一值时, 弛豫极化跟不上电场变化, 则 ϵ 减小, 在这一频率范围内 $\omega\tau \ll 1$, 由 $\tan\delta$ 的定义式 $\tan\delta = \sigma/(\omega\epsilon')$ 可知, 频率升高, $\tan\delta$ 随之增大; 当频率很高时, $\epsilon \rightarrow \epsilon_\infty$, 此时, 由于 $\omega\tau \gg 1$, $\tan\delta$ 随着 ω 的升高而减小^[13]。由此我们可以判断所制备核壳结构二氧化锰的介电损耗主要来自弛豫极化损耗。对于磁性能, 从磁导率实部 μ' 可以看出其具有顺磁性, 顺磁性物质的磁损耗主要来自于顺磁共振。总的来看, 根据核壳结构二氧化锰颗粒复电磁参数的频响特性以及实部随虚部的变化规律, 分析可能存在共振、弛豫极化、电子极化以及取向极化等损耗; 通过磁滞回线结果, 可知存在有涡流和磁滞损耗等。对核壳结构颗粒进行物理抽象, 如图 8 所示, 应用电磁波与物质的相互作用原理, 从能量守恒入手, 核壳结构对电磁波有反射、散射以及吸收等损耗机制。由于 MnO₂ 自生成核壳结构, 且核壳间的间隙较为明显(如图 2(C)所示), 这就更有利于增加吸收和散射截面。

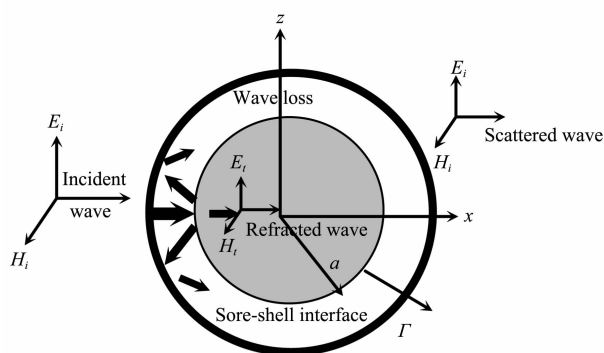
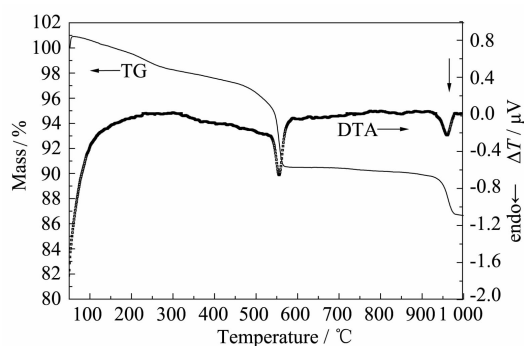


图 8 核/壳结构颗粒的电磁波传播示意图

Fig.8 Scheme of electromagnetic wave propagation through grain with core-shell structure

2.5 核壳结构 MnO_2 的热稳定性

图 9 为所制得海胆球形 MnO_2 的热重和差热曲线,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。TG 图上在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 之前,失重率约为 4.0% ,这很可能是由于脱结构水造成的;试样在约为 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 前后,失重率为 8.2% ,这与 MnO_2 分解成为 Mn_2O_3 以及 O_2 的理论失重率 8.3% 较为一致,证明确实发生如下反应: $2\text{MnO}_2=\text{Mn}_2\text{O}_3+1/2\text{O}_2\uparrow$,而此处的 DTA 图上也有一个较大的吸热峰。TG 图上在 $940\text{ }^\circ\text{C}$ 前后,又出现了失重的现象,证实发生如下反应: $6\text{Mn}_2\text{O}_3=4\text{Mn}_3\text{O}_4+\text{O}_2\uparrow$,而此处的 DTA 图上也出现了一个吸热峰。从图 9 可以看出核壳结构 MnO_2 的热稳定性较好。

图 9 核壳结构 MnO_2 的 TG-DTA 曲线Fig.9 TG-DTA curves of MnO_2 grain with self-grown core-shell structure

3 结 论

通过水热合成法在高压反应釜中成功制备了热稳定性良好的核壳结构 MnO_2 吸波剂,其直径为 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$,并对其生长机制进行分析,其演化过程为球形 $\rightarrow$ 实心海胆形 $\rightarrow$ 核壳状海胆形。核壳结构 MnO_2 的电磁损耗既有弛豫极化引起的介电损耗,又有顺磁共振引起的磁损耗,但总体来看是以介电损耗为主的电介质吸波剂。此外,核/壳间的间隙有利于增加吸收和散射截面,而表面的纳米条状结构,能有效改善与入射电磁波的阻抗匹配,提高对电磁波的吸收性能。

参考文献:

- [1] TAN Zhu-Zhong(谭柱中), MEI Guang-Gui(梅光贵), LI Wei-Jian(李维健), et al. *Manganese Metallurgy*(锰冶金学). Changsha: Central South University Press, 2004.
- [2] Li Z, Ding Y, Xiong Y, et al. *Chem. Commun.*, 2005,(7): 918~920
- [3] Wang H E, Qian D. *Mater. Chem. Phys.*, 2008,109:399~403
- [4] LI Ying-Pin(李英品), ZHOU Xiao-Quan(周晓荃), ZHOU Hui-Jing(周慧静), et al. *Chemical Journal of Chinese Universities* (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), 2007,28(7):1223~1226
- [5] Liu X M, Fu S Y, Huang C. *J. Powder Technol.*, 2005,154: 120~124
- [6] Chen Y, Liu C, Li F, et al. *J. Alloys Compd.*, 2005,397:282~285
- [7] Zheng Y, Cheng Y, Bao F, et al. *J. Cryst. Growth*, 2006,286: 156~161
- [8] Gao Y, Wang Z, Wan J, et al. *J. Cryst. Growth*, 2005,279: 415~419
- [9] Tang B, Wang G, Zhou L H, et al. *Nanotechnology*, 2006,17: 947~951
- [10] Guan H T, Liu S H, Zhao Y B, et al. *J. Electron. Mater.*, 2006,35(5):892~896
- [11] Guan H T, Zhao Y B, Liu S H, et al. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 2006,26:235~239
- [12] Yan D, Cheng S, Zhuo R F, et al. *Nanotechnology*, 2009,20: 105706
- [13] TIAN Shi(田 蔚). *Materials Physical Performance*(材料物理性能). Beijing: Beijing University of Aeronautics and Astronautics Press, 2006.