

Fabrication of MnO₂ nanostructures and study of their structural and dielectric properties

Fateme Hamalzadeh Ahmadi, Seyed Ebrahim Mousavi Ghahfarokhi*

Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Received: 16.05.2021 Final revised: 29.07.2021 Accepted: 17.10.2021

 [10.22055/JRMBS.2021.17275](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2021.17275)

Abstract

In this study, one-dimensional MnO₂ nanostructures such as nanorods, nanotubes, and nanowires have been synthesized by the hydrothermal method. MnO₂ nanostructures have been characterized by x-ray diffraction, Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), and meter LCR. The results of the XRD show that MnO₂ nanostructures are single phase. Also, the SEM images well shows the nanostructures such as nanorods, nanotubes, and nanowires have been formed. The LCR meter results show that the dielectric constant and dielectric loss at the low frequencies are due to high electrical resistance at the grains boundaries while at the high frequencies are due to small electrical resistance at the grains with electrical resistance is low. The ac electric conductivity of the α -MnO₂ nanostructures by increasing frequency, have been increased that this increase are due to the hopping process between Mn^{3+}/Mn^{4+} .

Keywords: Nanostructures (Nanorods, Nanotubes, and Nanowires), Dielectric properties, Hydrothermal method

* Corresponding Author: Musavi_ebrahim@yahoo.co.uk



ساخت نانوساختارهای MnO_2 و بررسی خواص ساختاری و دی‌الکتریکی

آنها

فاطمه حمل زاده احمدی، سید ابراهیم موسوی قهفرخی*

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

دریافت: 1400/02/26 ویرایش نهائی: 1400/05/07 پذیرش: 1400/07/25

doi: [10.22055/JRMBS.2021.17275](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2021.17275)

چکیده

در این مطالعه، نانوساختارهای یک بعدی MnO_2 از جمله نانومیل، نانولوله و نانوسیم به روش آبی-حرارتی تهیه و توسط آنالیز پراش پرتو X، طیف‌سنج مادون قرمز-تبدیل فوری، میکروسکوپ الکترون روبشی و آنالیز خودالقاء-ظرفیت-مقاومت مشخصه‌یابی شدند. نتایج الگوهای پراش نشان می‌دهند که نمونه‌های ساخته شده تک فاز هستند. تصاویر SEM به‌خوبی تشکیل نانومیل، نانولوله و نانوسیم را نشان می‌دهد. نتایج آنالیز خودالقاء-ظرفیت-مقاومت نشان می‌دهد که ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک در فرکانس‌های پایین، به‌علت مقاومت الکتریکی بالا در مرزدهانه‌ها، زیاد و در فرکانس‌های بالا، به‌علت مقاومت الکتریکی پایین در دانه‌ها، کم می‌باشد. همچنین رسانندگی نانوساختارهای MnO_2 با افزایش فرکانس، به‌دلیل فرآیند جهش بین Mn^{3+}/Mn^{4+} افزایش می‌یابد.

کلیدواژگان: نانوساختار(نانومیل، نانولوله، نانوسیم)، روش آبی-حرارتی، خواص دی‌الکتریک

مقدمه

حرارتی مناسب که سازگاری بالایی با محیط زیست نیز دارد مورد توجه است [3]. دی‌اکسید منگنز دارای فازهای بلوری $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \lambda$ است. اشکال مختلف بلوری به‌معنی ساختار سلولی، ریخت‌شناسی و ابعاد متفاوت بلوری می‌باشد. همچنین روش آماده‌سازی MnO_2 باعث ساخت فازهای مختلف آن می‌شود [4]. فاز α دارای حالت اکسیداسیون پایدار که استفاده از آن در زمینه‌های مختلف از جمله ذخیره انرژی، باتری‌ها، کاتالیست‌ها، و حسگرها دیده می‌شود [5]. در میان

امروزه نانو مواد یک بعدی به‌دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی آنها در تحقیقات و کاربردهای الکترونیکی، اپتیکی و مکانیکی استفاده می‌شوند. نانو مواد یک بعدی به‌دلیل داشتن ابعاد ساختاری مناسب، سطح تماس بالا که باعث افزایش سرعت فعل و انفعالات شیمیایی می‌شوند، مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند [۱، ۲]. دی‌اکسید منگنز یک نانو ماده با صرفه اقتصادی و تنوع ساختاری وسیع، خواص دی‌الکتریکی خوب و پایداری

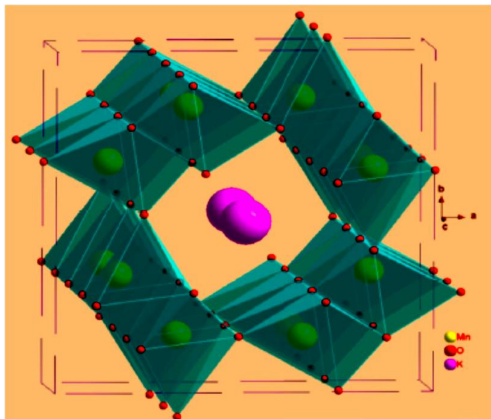
*نویسنده مسئول: musavi_ebrahim@yahoo.co.uk

باز نشر این مقاله با ذکر منبع آزاد است.

این مقاله تحت مجوز کریئو کامنز تخصصی 4.0 بین‌المللی می‌باشد



دادند [17]. همچنین نانوساختار لوله‌ای $\alpha\text{-MnO}_2$ در فرکانس‌های پایین حدود 0,1KHz تا 10MHz [18]، توسط سید ابراهیم شاه⁴ و همکاران انجام شد. در این مقاله ساخت نانوساختارهای $\alpha\text{-MnO}_2$ و بررسی خواص ساختاری و دی‌الکتریکی آنها با ریخت‌هایی از جمله نانومیله، نانولوله و نانوسیم در محدوده فرکانسی 10KHz تا 10MHz مورد بررسی قرار گرفته است.



شکل 1. ساختار سلول واحد $\alpha\text{-MnO}_2$ [4].

کارهای آزمایشگاهی

برای ساخت نانومیله‌های MnO_2 ابتدا 5/36 گرم پتاسیم پرمنگنات KMnO_4 را درون 40 میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده حل کرده و بعد از آن 3/5 میلی‌لیتر HNO_3 را به صورت قطره‌ای به محلول افزوده و سپس محلول به مدت 1 ساعت تحت چرخش مغناطیسی روی یک هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت. در نهایت سوسپانسیون تهیه شده درون تفلون-اتوکلاو 50 میلی‌لیتر ریخته و در آن تحت دمای 120°C به مدت 12 ساعت قرار گرفت. پودر حاصل را با آب و اتانول توسط

تغییرات مختلف چندریختی، نوع $\alpha\text{-MnO}_2$ از یک هشت‌ضلعی با پایه MnO_6 که گوشه‌ها و لبه‌ها را به اشتراک می‌گذارد، و یک چارچوب دوبعدی 2×2 را تشکیل می‌دهد. این ساختار در شکل 1 نشان داده شده است [5]. بررسی‌ها نشان می‌دهد که روش ساخت، اندازه و ریخت نانومواد تأثیر زیادی بر خواص و کاربردهای آنها دارند. بنابراین، بسیاری از محققین تلاش خود را بر کنترل فاز، شکل، اندازه و ابعاد نانومواد متمرکز کرده‌اند [6,7]. از آنجایی که روش و شرایط ساخت (سنتز) بر روی ابعاد نانوذره مؤثر است، لذا برای ساخت MnO_2 از روش‌هایی مانند روش آبی-حرارتی [8]، سل-ژل [9]، رسوب الکتروشیمیایی [10]، هم‌رسوبی [11] و میکروامولسیون [12] استفاده شده است. ریخت‌هایی مانند نانومیله، نانولوله، نانوکره، گل مانند، نانو صفحات و مکعبی با خواص متفاوت از MnO_2 ساخته شده است [13,14]. هدف این مقاله تهیه نانوساختارهایی از قبیل نانومیله، نانولوله و نانوسیم با فاز $\alpha\text{-MnO}_2$ به روش آبی-حرارتی و بررسی خواص دی‌الکتریک آنها می‌باشد. پژوهشگرانی از قبیل زینگ هویی وانگ¹ و همکاران، بررسی خواص دی‌الکتریک را برای نانوسیم‌های $\alpha\text{-MnO}_2$ در محدوده فرکانسی 0,1 تا 13GHz بررسی کردند [15]. لولو سونگ² و همکاران دو فاز α و δ از MnO_2 را با ساختارهای کره و سیم در محدوده فرکانسی 18-2/4GHz [16] و نیز مین ژو³ و همکاران نانوساختارهای میله‌ای و لوله‌ای $\alpha\text{-MnO}_2$ را در محدوده فرکانسی 0,1 تا 18 GHz مورد بررسی قرار

³Min Zhou
⁴Syed Ibrahim Shah

¹Xinghui Wang
²Lulu Song

محاسبه شده است. بخش حقیقی ضریب دی الکتریک (ثابت دی الکتریک) با استفاده از رابطه زیر تعیین می شود [20].

$$\epsilon' = Cd/\epsilon_0 A \quad 1$$

در اینجا C, d, A و ϵ_0 به ترتیب ظرفیت قرص بر حسب فاراد، ضخامت قرص بر حسب متر، سطح مقطع قرص بر حسب مترمربع ($A=\pi r^2$) و ϵ_0 ثابت دی الکتریک خلأ می باشد. ضریب دی الکتریک (عامل اتلاف دی الکتریک) با رابطه زیر به دست می آید [21].

$$\tan \delta = 1/2\pi f R_p C_p \quad 2$$

در رابطه 2، δ ، f (Hz)، R_p (Ω) و C_p (F) به ترتیب زاویه اتلاف، فرکانس، مقاومت معادل موازی مدار و ظرفیت موازی معادل هستند. اتلاف دی الکتریک از رابطه 3 و رسانندگی (σ_{ac} ($\Omega \cdot m$)⁻¹)، طبق رابطه 4 محاسبه می شوند [22,23].

$$\epsilon'' = \epsilon' \tan \delta \quad 3$$

$$\sigma_{ac} = \epsilon \epsilon_0 \omega \tan \delta \quad 4$$

نتایج و بحث

همان طور که در شکل 2 نشان داده شده است، الگوی XRD برای تعیین خلوص فاز نانوساختارهای MnO_2 سنتز شده در محدوده 10 تا 80 درجه مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. برای سه نانوساختار (نانومیله، نانولوله و نانوسیم) MnO_2 قله های $12/65^\circ$ ، $18/2^\circ$ ، $28/95^\circ$ ، $36/7^\circ$ ، $37/55^\circ$ ، $39/05^\circ$ ، $42/05^\circ$ ، $49/45^\circ$

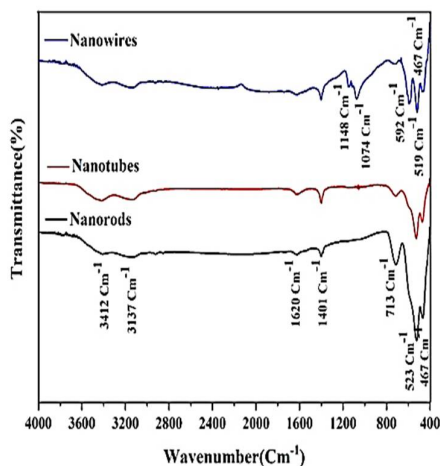
دستگاه سانتیفریوژ شست و شو داده و در دمای $80^\circ C$ به مدت 15 ساعت خشک گردید [2]. همچنین برای ساخت نانولوله های MnO_2 ابتدا 0,608g پتاسیم پرمنگنات درون 70ml آب یون زدایی شده تحت چرخش مغناطیسی حل و بعد از آن 1,3ml HCl به صورت قطره ای به محلول افزوده و تحت چرخش مغناطیسی قرار گرفت. سوسپانسیون تهیه شده در این مرحله داخل یک تفلون-اتوکلاو 100ml ریخته و تحت دمای $140^\circ C$ به مدت 12 ساعت در آون قرار داده شد. پودر حاصل جداسازی و چندین مرتبه با آب و اتانول شست و شو داده و تحت دمای $80^\circ C$ به مدت 10 ساعت خشک شد [19]. برای ساخت نانوسیم های MnO_2 0,158g پتاسیم پرمنگنات درون 40ml آب یون زدایی شده تحت چرخش مغناطیسی ریخته و 0,037g از NH_4F (آمونیم فلورید) را به محلول تحت چرخش اضافه شد. نهایتاً سوسپانسیون را به داخل تفلون-اتوکلاو 50ml ریخته و به مدت 24 ساعت تحت دمای $150^\circ C$ در آون قرار می گیرد. پودر حاصل جداسازی و چندین مرتبه با آب و اتانول شست و شو داده، در نهایت در دمای $80^\circ C$ به مدت 12 ساعت پودر حاصل خشک شد [15]. برای تعیین فازها، شناسایی کیفی ترکیبات شیمیایی و گروه های عاملی و همچنین ریخت شناسی نمونه های تهیه شده از آنالیز XRD، طیف سنج مادون قرمز¹ (FT-IR) و آنالیز میکروسکوپ الکترون روبشی² (SEM) استفاده شده است. خواص دی الکتریک با استفاده از دستگاه LCR متر (تایوان LCR 821) در محدوده فرکانسی 10KHz تا 10MHz در دمای اتاق

¹ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

² Scanning Electron Microscope

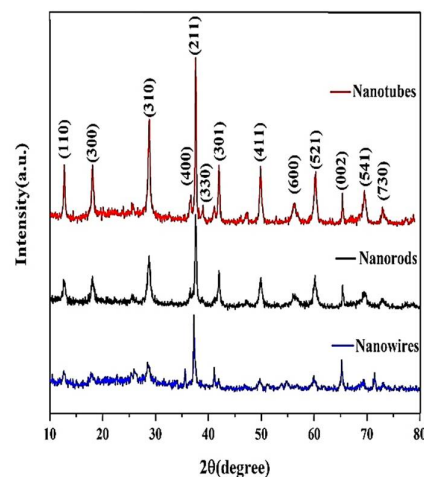
O-H است [29]. البته برای هر سه نانوساختار MnO_2 در محدوده 3100cm^{-1} تا 3490cm^{-1} ارتعاشات کششی O-H وجود دارد [27-29].

متفاوت بودن شدت قله‌های FT-IR برای ساختارهای مختلف با توجه به اینکه جنس آنها یکسان است آن است که نمونه‌ها در دما و زمان‌های متفاوت ساخته شده‌اند. چون دما و زمان ساخت می‌تواند باعث کوتاهتر شدن طول پیوند در طیف FT-IR شود و از طرفی عمق دره‌ها به طول پیوند وابسته است (هر چه عمق دره بیشتر باشد طول پیوند کمتر می‌شود) لذا شدت دره‌ها با هم متفاوت است. متفاوت بودن مکان دره‌ها در طیف FT-IR مربوط به پیش ماده‌هایی که در ساخت این ترکیب استفاده شده است. در ساخت این ترکیب از پیش ماده‌های از قبیل HNO_3 برای نانومیل، HCl برای نانولوله و NH_4F برای نانوسیم استفاده شده است و به نظر می‌رسد همین عوامل باعث شده پیوندها در یکی حذف و یا جابه‌جا شوند.



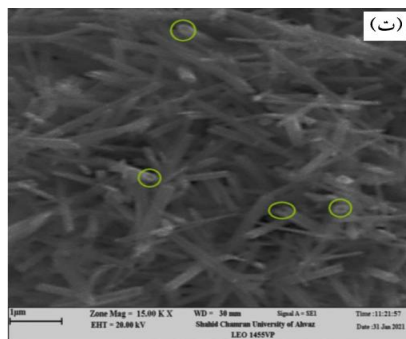
شکل 3. طیف FT-IR نانوساختارهای MnO_2 .

به ترتیب با $56/6^\circ$ ، $60/35^\circ$ ، $65/3^\circ$ ، $69/65^\circ$ ، $73/7^\circ$ صفحات (110)، (300)، (310)، (400)، (211)، (330)، (301)، (411)، (600)، (521)، (002)، (541) و (730) متناظر و با داده‌های JCPDS با شماره کارت استاندارد (0141-44) در توافق خوبی هستند [26-24].

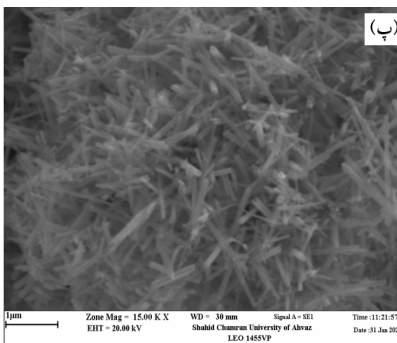
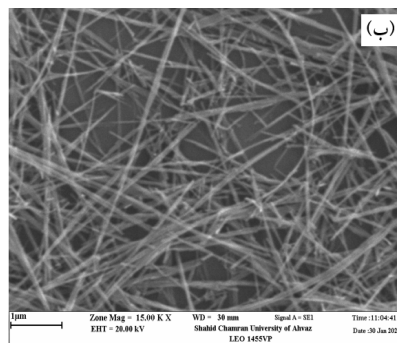
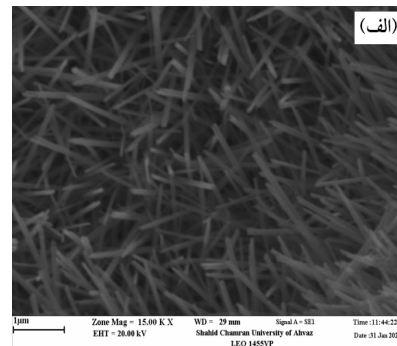


شکل 2. الگوی پراش پرتو ایکس نانوساختارهای MnO_2 با شماره کارت استاندارد (0141-44).

شکل 3 طیف FT-IR نانوساختارهای میله، لوله و سیم MnO_2 را در محدوده 4000cm^{-1} - 400cm^{-1} نشان می‌دهد. در نانومیل و نانولوله پیوندهای 467cm^{-1} از 523cm^{-1} و 713cm^{-1} مربوط به ارتعاشات Mn-O هشت ضلعی MnO_6 در فاز $\alpha\text{-MnO}_2$ است [27,28]. در حالی که این ارتعاشات برای نانوسیم در 467cm^{-1} ، 519cm^{-1} و 592cm^{-1} مشاهده می‌شود. محدوده 1050cm^{-1} تا 1650cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی O-H است. همچنین باندهای 1620cm^{-1} ، 1401cm^{-1} ، 1148cm^{-1} ، 1074cm^{-1} در نانوسیم مربوط به ارتعاشات خمشی



شکل 4 تصاویر SEM نانوساختارهای MnO_2 را نشان می‌دهد. در این شکل به خوبی تشکیل نانومیله (شکل 4 الف)، نانوسیم (4 ب)، نانولوله (4 پ و 4 ت) را نشان می‌دهد.



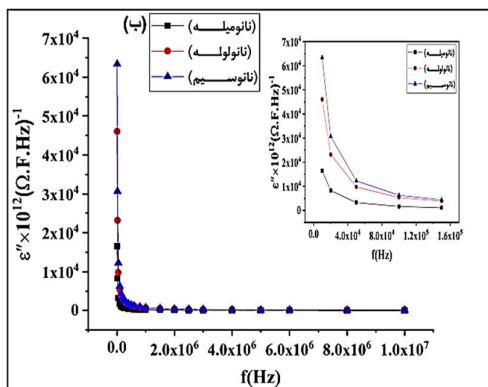
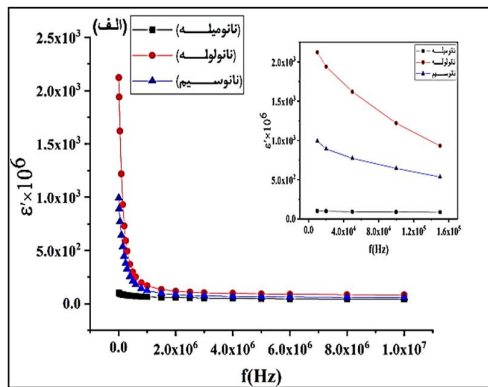
شکل 4 تصاویر SEM نانوساختارهای MnO_2 ، الف: نانومیله، ب: نانوسیم، پ: و ت: نانولوله.

همان‌طور که از تصاویر مشخص است ساختار نانومیله‌ای از بُعد طول هم‌اندازه با ساختار نانولوله‌ای ولی کوتاه‌تر از ساختار نانوسیم است. همچنین در تصویر 4 پ ساختار MnO_2 به صورت لوله‌های توخالی مشاهده می‌شود. به دلیل وضوح کم تصویر و برای اینکه لوله بودن بهتر مشخص باشد در تصویر 4 ت دور آنها خط کشیده شده است (تصویر 4 ت همان لوله‌های توخالی تصویر 4 پ است که برای وضوح بهتر دور آنها خط کشیده شده است). این تصاویر در توافق خوبی با مقالات سایر نویسندگان می‌باشد [2,15,29].

خواص دی‌الکتریکی

برای بررسی خواص دی‌الکتریکی نمونه‌ها، ابتدا نمونه‌ها را با استفاده از یک قالب استوانه‌ای به قطر 1cm و ضخامت 1mm، به صورت قرص تهیه و دو سمت قرص‌ها را با چسب نقره پوشش داده تا به عنوان خازن عمل کنند. سپس خواص دی‌الکتریکی نمونه‌ها (ϵ) $\epsilon' + i\epsilon''$ از قبیل بخش حقیقی دی‌الکتریک (ϵ')، بخش موهومی دی‌الکتریک (ϵ'') و همچنین رسانندگی ac (σ_{ac}) مورد بررسی و اندازه‌گیری قرار گرفت.

در خواص دی‌الکتریکی تأثیر به‌سزایی دارد که این نتایج در توافق با کار دیگران است [15-18].



شکل 5. نمودار دی‌الکتریک نانو ساختارهای MnO_2 برحسب فرکانس، الف: ثابت دی‌الکتریک، ب: اتلاف دی‌الکتریک.

شکل 6 رسانندگی ac برحسب فرکانس را نشان می‌دهد که با افزایش فرکانس، رسانندگی الکتریکی افزایش یافته است، که با استفاده از دو مدل ماکسول-ویگنر و نظریه کوپ می‌توان توضیح داد که رسانندگی در فرکانس‌های پایین توسط رفتار مرزدانه‌ها توصیف می‌شود در حالی که پراکندگی در فرکانس‌های بالا ممکن است به رسانندگی دانه‌ها نسبت داده شود. با افزایش فرکانس از میدان اعمالی، لایه رسانا فعال‌تر شده و از این‌رو انتقال الکترون بین یون‌های Mn^{3+} و

شکل 5الف و 5ب به ترتیب شکل‌های مربوط به ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک نانو ساختارهای MnO_2 برحسب فرکانس است. مطابق این شکل‌ها، هر دو کمیت ϵ' و ϵ'' با افزایش فرکانس کاهش می‌یابند و زیر یک فرکانس معین، به یک مقدار ثابت می‌رسند (کاهش در مقادیر ϵ' و ϵ'' در فرکانس‌های پایین سریع است اما در فرکانس‌های بالا آهسته صورت می‌گیرد)، که این کاهش را می‌توان با استفاده از مدل دو لایه‌ای ماکسول-ویگنر و نظریه کوپ شرح داد. بنابر مدل ماکسول-ویگنر، مواد دی‌الکتریک با ساختار ناهمگن را می‌توان این‌گونه تصور کرد که شامل دانه‌هایی با رسانش الکتریکی خوب می‌باشند که توسط لایه‌های نازک مقاومتی (مرزدانه‌ها) زیادی از هم جدا شده‌اند. با اعمال ولتاژ بر نمونه، به‌طور عمده در عبور از میان مرزدانه‌ها کاهش یافته و یک قطبش بار فضایی در مرزدانه‌ها ایجاد می‌کند. قطبش بار فضایی، توسط بارهای آزاد موجود در مرزدانه‌ها رسانندگی الکتریکی نمونه‌ها را کنترل می‌کند. بنابر نظریه کوپ، ثابت دی‌الکتریک در فرکانس‌های پایین، از مرزدانه‌ها ناشی می‌شود که به‌علت مقاومت الکتریکی بالا در مرزدانه‌ها، دارای مقادیر بالایی می‌باشد و ثابت دی‌الکتریک در فرکانس‌های بالا، از دانه‌ها ناشی می‌شود که به‌علت مقاومت الکتریکی پایین در دانه‌ها، ثابت دی‌الکتریک در فرکانس‌های بالا دارای مقادیر پایینی، می‌باشد [30,31]. همچنین نمودارهای خواص دی‌الکتریکی (ϵ' و ϵ'') نشان می‌دهند که نانوسیم‌ها بهترین مقادیر اتلاف دی‌الکتریک را نسبت به دو ساختار میله و لوله از خود نشان می‌دهد. این نتایج حاکی از این است که ساختار

شکل 6. نمودار رسانندگی ac نانوساختارهای (میله، لوله و سیم) MnO_2 برحسب فرکانس.

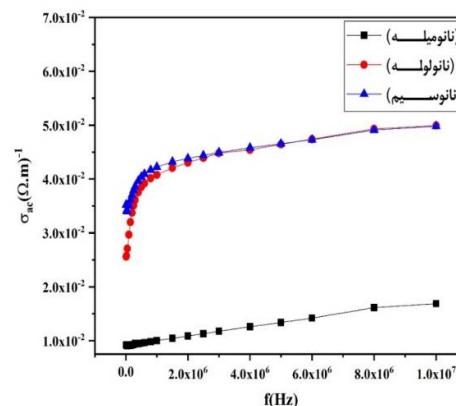
نتیجه گیری

نانوساختارهای MnO_2 به روش آبی-حرارتی ساخته و خواص ساختاری و دی الکتریکی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها نشان داد که الگوهای پر اش نمونه‌ها فاقد ناخالصی است و نمونه‌ها به صورت تک فاز تشکیل شده‌اند. تصاویر SEM به خوبی تشکیل نانومیله، نانولوله و نانوسیم نمونه‌های ساخته شده را نشان می‌دهد. خواص دی الکتریک نانوساختارها از قبیل کاهش ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک با افزایش فرکانس را نشان می‌دهد که با مدل ماکسول-ویگنر و نظریه کوپ همخوانی خوبی دارد. همچنین رسانندگی الکتریکی نیز با افزایش فرکانس به دلیل فرآیند جهش الکترون‌ها افزایش یافته است.

مرجع ها

- [1] S. Ahmed, Z. H. Khan, M. Rafat. Studies on MnO_2 nanorods and their application for supercapacitor, *Current Nanomaterials* 2 (2017) 45-52. <http://dx.doi.org/10.2174/2405461502666170405170331>
- [2] C. Liu, S.T. Navale, Z.B. Yang, M. Galluzzi, V.B. Patil, P.J. Cao, F.J. Stadler. Ethanol gas sensing properties of hydrothermally grown α - MnO_2 nanorods, *Journal of Alloys and Compounds* 727 (2017) 362-369. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.150>
- [3] D. Barreca, F. Gri, A. Gasparotto, G. Carraro, L. Bigiani, T. Altantzis, C.

Mn^{4+} افزایش می‌یابد. علاوه بر این طبق رابطه 4 چون رسانندگی با فرکانس رابطه مستقیم دارد در نتیجه با افزایش فرکانس رسانندگی افزایش یافته است [18,23]. همچنین از نمودار رسانندگی (شکل 6) مشخص است که در فرکانس‌های خیلی پایین (شروع اعمال فرکانس)، ساختارهای نانوسیم و نانولوله از رسانندگی بالاتری نسبت به نانومیله برخوردار هستند. علت افزایش رسانندگی در نانوسیم در ابتدای اعمال فرکانس آن است که طول نانوسیم‌ها در مقایسه با ساختار نانومیله بزرگتر هستند (مطابق تصاویر شکل 4). با افزایش طول نانوسیم تعداد مرزخانه‌ها که مانع از عبور جریان می‌شوند کاهش می‌یابد در نتیجه رسانندگی در نانوسیم افزایش می‌یابد. طبق تصاویر شکل 4 قطر نانولوله در مقایسه با نانومیله بزرگتر هستند در نتیجه مقاومت الکتریکی کاهش می‌یابد. طبق رابطه 2 با کاهش مقاومت الکتریکی، اتلاف نیز افزایش می‌یابد در نتیجه طبق رابطه 4 رسانندگی الکتریکی در نانولوله در مقایسه با نانومیله بیشتر می‌شود. نتایج به دست آمده در نمودار رسانندگی قابل مقایسه با نتایج کار دیگران است [18].



<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.211>

[10] W. Liu, H. Ge, Z. Gu, X. Lu, J. Li, J. Wang. Electrochemical Deposition Tailors the Catalytic Performance of MnO₂-Based Micromotors, *Small* **14** 45 (2018) 1802771. <http://dx.doi.org/10.1002/sml.201802771>

[11] P. Kanha, P. Saengkwamsawang, Effect of stirring time on morphology and crystalline features of MnO₂ nanoparticles synthesized by co-precipitation method, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry* **47** 8(2017) 1129-1133. <http://dx.doi.org/10.1080/24701556.2017.1284100>

[12] S. Devaraj, N. Munichandraiah. Electrochemical supercapacitor studies of nanostructured α -MnO₂ synthesized by microemulsion method and the effect of annealing. *Journal of the Electrochemical Society* **154** 2 (2006) A80. <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2404775/meta>

[13] T. Chhabra, A. Kumar, A. Bahuguna, V. Krishnan. Reduced graphene oxide supported MnO₂ nanorods as recyclable and efficient adsorptive photocatalysts for pollutants removal, *Vacuum* **160** (2019) 333-346. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.11.053>

[14] X. Zhang, W. Yang, J. Yang, D.G. Evans. Synthesis and characterization of α -MnO₂ nanowires: Self-assembly and phase transformation to β -MnO₂ microcrystals, *Journal of Crystal Growth* **310** 3 (2008) 716-722. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.11.113>

[15] X. Wang, S. Ni, G. Zhou, X. Sun, F. Yang, J. Wang, D. He. Facile synthesis of ultra-long α -MnO₂ nanowires and their microwave absorption properties, *Materials Letters* **64** 13 (2010) 1496-1498. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2010.04.002>

Maccato. Multi-functional MnO₂ nanomaterials for photo-activated applications by a plasma-assisted fabrication route, *Nanoscale* **11** 1 (2019) 98-108. <http://dx.doi.org/10.1039/C8NR06468G>

[4] X. Liu, C. Chen, Y. Zhao, B. Jia. A review on the synthesis of manganese oxide nanomaterials and their applications on lithium-ion batteries, *Journal of Nanomaterials* (2013). <http://dx.doi.org/10.1155/2013/736375>

[5] S.D. Hutagalung, N.H. Sahrol, Z.A. Ahmad, M.F. Ain, M. Othman, Effect of MnO₂ additive on the dielectric and electromagnetic interference shielding properties of sintered cement-based ceramics, *Ceramics International* **38** 1 (2012) 671-678. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.07.055>

[6] H. Wang, Z. Lu, D. Qian, Y. Li, W. Zhang. Single-crystal α -MnO₂ nanorods: synthesis and electrochemical properties, *Nanotechnology* **18** 11 (2007) 115616. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/18/11/115616/meta>

[7] S.A. Alzahrani, S.A. Al-Thabaiti, W.S. Al-Arjan, M.A. Malik, Z. Khan. Preparation of ultra-long α -MnO₂ and Ag@ MnO₂ nanoparticles by seedless approach and their photocatalytic performance, *Journal of Molecular Structure* **1137** (2017) 495-505. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.02.068>

[8] C. Liu, S.T. Navale, Z.B. Yang, M. Galluzzi, V.B. Patil, P.J. Cao, F.J. Stadler. Ethanol gas sensing properties of hydrothermally grown α -MnO₂ nanorods, *Journal of Alloys and Compounds* **727** (2017) 362-369. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.150>

[9] W. Tang, X. Shan, S. Li, H. Liu, X. Wu, Y. Chen. Sol-gel process for the synthesis of ultrafine MnO₂ nanowires and nanorods, *Materials Letters* **132** (2014) 317-32.

- (2020) 1-14.
<http://dx.doi.org/10.1021/jp106652x10.1007/s00339-020-03529-y>
- [22] R. Jabbar, S.H. Sabeeh, A.M. Hameed. Structural, dielectric and magnetic properties of Mn^{+2} doped cobalt ferrite nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **494** (2020) 165726. <http://dx.doi.org/10.1021/jp106652x10.1016/j.jmmm.2019.165726>
- [23] M.A. Khan, M.Q. Uz Zaman, A. Majeed, M.N. Akhtar, W. Abbas. Structural, spectral, dielectric and magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{Cu}_x\text{Ni}_{2-x}\text{Fe}_{28-x}\text{Cr}_x\text{O}_{46}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) ferrites synthesized via micro-emulsion route, *Materials Chemistry and Physics* **259** (2021) 124066. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124066>
- [24] G. Cao, L. Su, X. Zhang, H. Li. Hydrothermal synthesis and catalytic properties of α - and β - MnO_2 nanorods, *Materials Research Bulletin* **45** 4 (2010) 425-428. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.12.016>
- [25] M.R. Mahmoudian, Y. Alias, W.J. Basirun, P.M. Woi, M. Sookhajian. Facile preparation of MnO_2 nanotubes/reduced graphene oxide nanocomposite for electrochemical sensing of hydrogen peroxide, *Sensors and Actuators B: Chemical* **201** (2014) 526-534. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2014.05.030>
- [26] G. Cheng, L. Yu, B. Lan, M. Sun, T. Lin, Z. Fu, B. Xu. Controlled synthesis of α - MnO_2 nanowires and their catalytic performance for toluene combustion, *Materials Research Bulletin* **75** (2016) 17-24. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.11.017>
- [27] N. Tang, X. Tian, C. Yang, Z. Pi, Q. Han. Facile synthesis of α - MnO_2 nanorods for high-performance alkaline batteries, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* [16] L. Song, Y. Duan, J. Liu, H. Pang. Insight into electromagnetic absorbing performance of MnO_2 from two dimensions: Crystal structure and morphology design, *Materials Characterization* **163** (2020) 110300. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110300>
- [17] M. Zhou, X. Zhang, J. Wei, S. Zhao, L. Wang, B. Feng. Morphology-controlled synthesis and novel microwave absorption properties of hollow urchin like α - MnO_2 nanostructures, *The Journal of Physical Chemistry C* **115** 5(2011) 1398-1402. <http://dx.doi.org/10.1021/jp106652x>
- [18] S.I. Shah, T. Khan, R. Khan, S.A. Khan, S.A. Khattak, G. Khan. Study of structural, optical and dielectric properties of α - MnO_2 nanotubes (NTS), *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **30** 21 (2019) 19199-19205. <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-019-02277-x>
- [19] W. Xiao, H. Xia, J.Y. Fuh, L. Lu. Growth of single-crystal α - MnO_2 nanotubes prepared by a hydrothermal route and their electrochemical properties, *Journal of Power Sources* **193** 2 (2009) 935-938. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.03.073>
- [20] S.E. Mousavi Ghahfarokhi, E. Mohammadzadeh Shobegar, M. Zargar Shoushtari. Investigating the effect of sintering time on the structural, magnetic and dielectric properties of strontium spinel ferrite nanoparticles (SrFe_2O_4) fabricated by sol-gel method, *Journal of Research on Many-body Systems* **8** 17 (2018) 167- 180 <http://dx.doi.org/10.22055/JRMBS.2018.13897>
- [21] M. Mumtaz, M. Hassan, L. Ali, Z. Ahmad, M.A. Imtiaz, M.F. Aamir, K. Nadeem. Comparative study of frequency-dependent dielectric properties of ferrites MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Mg}, \text{Cr}$ and Mn) nanoparticles, *Applied Physics A* **126** 5

- [30] S.E. Mousavi Ghahfarokhi, M.R. Larki, I. Kazeminezhad, The effect of Mn doped on the structural, magnetic, dielectric and optical properties of bismuth ferrite ($\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$), *nanoparticles* **173** (2020) 109143. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.10.9143>
- [31] S.V. Durai, E. Kumar, D. Muthuraj, V.B. Jothy, Investigation on Electrical and Structural Properties of Manganese Dioxide Nanoparticles, *Journal of Nano-and Electronic Physics* **12** 3 (2020). [http://dx.doi.org/10.21272/jnep.12\(3\).0301](http://dx.doi.org/10.21272/jnep.12(3).0301)
- 1
- 713 (2010) 258-262. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpics.2009.11.016>
- [28] D. Soundararajan, Y.I. Kim, J.H. Kim, K.H. Kim, J.M. Ko, Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Characteristics of Crystalline α - MnO_2 Nanotubes, *Science of Advanced Materials* **4** 8 (2012) 805-812. <http://dx.doi.org/10.1166/sam.2012.1348>
- [29] T. Yousefi, A.N. Golikand, M.H. Mashhadizadeh, M. Aghazadeh, Template-free synthesis of MnO_2 nanowires with secondary flower like structure: Characterization and supercapacitor behavior studies, *Current Applied Physics* **12** 1 (2012) 193-198. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2011.05.038>