

## دراسة توازن الأطوار في الجملة الثنائية $MnO_2-NaVO_3$

الدكتور محمد ديب\*

رشا حسام صالح\*\*

(تاريخ الإيداع 22 / 8 / 2017. قُبِلَ للنشر في 21 / 11 / 2017)

### □ ملخص □

تكمن أهمية الجملة الثنائية  $MnO_2-NaVO_3$  في الحصول على أطوار بلورية (مركبات كيميائية أو محاليل صلبة)، باعتبار أن هذه المركبات ذات خواص نوعية في مجال التكنولوجيا، لذلك كان من المهم دراسة إمكانية الحصول على أطوار جديدة عند نسب مولية مختلفة، ورسم مخطط توازن الأطوار لها، لاسيما أن المركبات المستخدمة في هذه الدراسة تملك بنى بلورية مختلفة.

حضرت العينات ابتداءً من مساحيق المواد الأولية ( $NaVO_3$ ،  $MnO_2$ ) في 5gr لكل منها عند النسب المولية المئوية التالية من  $MnO_2$ : (10، 20، 25، 30، 33.33، 50، 66.66، 70، 71، 75، 80، 90)، وأجريت عمليات الخلط والطحن اليدوي لهذه العينات، ثم حضرت على شكل أقراص باستخدام مكبس هيدروليكي يدوي، وسخنت في المرمدة عند درجات حرارة مختلفة، وأجريت الدراسة باستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية من المسحوق PXR، وجهاز الحرارة التفاضلي TG-DTA، وتمت مقارنة النتائج مع طيوف الأشعة السينية للمواد الأولية النقية، والبارامترات الخاصة بها، ثم حدّدت درجات حرارة التغيرات الطورية المتشكلة، حيث تشكّل مركب جديد عند النسبة  $(MnO_2)_{10}(NaVO_3)_{90}$  مول %، ومحلول صلب بلوري حتى النسبة  $(MnO_2)_{25}(NaVO_3)_{75}$  مول %. كما تشكّل محلول صلب (أمورف + المركب جديد) حتى النسبة المولية  $(MnO_2)_{75}(NaVO_3)_{25}$  مول %، ومحلول صلب أمورف ابتداءً بالنسبة المولية  $(MnO_2)_{80}(NaVO_3)_{20}$  مول %، ورسم المخطط الطوري للجملة المدروسة.

**الكلمات المفتاحية:** مخطط توازن الأطوار، ثنائي أكسيد المنغنيز، ميتا فانادات الصوديوم، حيود الأشعة

السينية، جهاز الحرارة التفاضلي.

\* أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

\*\* طالبة دراسات عليا (ماجستير) - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

## Study of the phase Equilibrium in the diagram system $\text{MnO}_2\text{—NaVO}_3$

Dr. Mohamad Deeb\*  
Rasha Hosam Saleh\*\*

(Received 22 / 8 / 2017. Accepted 21 / 11 / 2017)

### □ ABSTRACT □

The importance of diagram system  $\text{MnO}_2\text{—NaVO}_3$  is in obtaining a crystal phase (chemical compounds or solid solutions). Acknowledging the fact that these compounds have grade properties in the field of technology, it was important to study the possibility of obtaining new phases with different mole ratios, and to draw phase diagram for it, especially the used compounds in this study have different crystal structures.

The samples were made beginning from powders of reagent grade  $\text{MnO}_2$  and  $\text{NaVO}_3$  of 5gr for each of them at following percentage mole ratios of  $\text{MnO}_2$ : (10, 20, 25, 30, 33.33, 50, 66.66, 70, 71, 75, 80, 90). The mixing and grinding process was made for these samples. Then, it made pills ellipsoidal using manually hydraulic press, and it burned into oven at different degrees. The study was made using powder X—Rays diffraction PXRD and different thermal analysis TG—DTA. The results are compared with X—rays spectrums of grade compounds and parameters of it. Then, the formation phase changes degrees were determined. New compound was formed at ratio  $(\text{MnO}_2)_{10}(\text{NaVO}_3)_{90}$  mole%, and crystal solid solution was formed to ratio  $(\text{MnO}_2)_{25}(\text{NaVO}_3)_{75}$  mole%. As well solid solution (amorphous+ new compound) was formed until mole ratio  $(\text{MnO}_2)_{75}(\text{NaVO}_3)_{25}$  mole%, and amorphous solid solution was formed beginning mole ratio  $(\text{MnO}_2)_{80}(\text{NaVO}_3)_{20}$  mole%, then the phase diagram for the studied system was drawing.

**Key words** : Phase equilibrium, manganese dioxide, sodium metavanadate, X—Rays diffraction, TG—DTA.

---

\*Professor — Chemistry Department — Faculty of Sciences — Tishreen University — Lattakia — Syria.

\*\*Postgraduate student — Chemistry Department — Faculty of Sciences — Tishreen University — Lattakia — Syria.

## مقدمة:

تصنف المواد الصلبة وفقاً لأشكالها الهندسية وطرق تصلبها إلى: مواد بلورية (كالمعادن وخليطها)، ومواد لابلورية (كالزجاج)، ولا يمكننا أن نتخيل تطوير مواد جديدة كالمخلائط المعدنية، أو تحديد المركب الكيميائي دون دراسة البنية البلورية لهذه المواد [1, 2, 3].

وقد ازداد الاتجاه في السنوات الأخيرة مع زيادة التقدم التكنولوجي والذكاء الصناعي، نحو تحضير ودراسة مركبات بلورية لها صفات وخواص مميزة وهامة، خاصة المركبات التي تملك صفات تحتاجها المجالات العلمية المتطورة وتلعب دوراً هاماً في التطبيقات التقنية الحديثة، كالمواد المقاومة للانصهار، المدخرات والمكثفات الكهربائية، النواقل الفائقة، الخزفيات وغيرها [4, 5, 6].

إن المركبات المأخوذة ضمن الجملة المدروسة لها خصائص هامة ومتنوعة، وتملك أشكال متعددة كثنائي أكسيد المنغنيز الذي يوجد بالشكل الأمورفي (الابلوري) في درجات الحرارة العادية، ويمكن الحصول منه على الأشكال البلورية  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\lambda$ -,  $\delta$ - $MnO_2$  أو المحاليل الأمورفية، وينصهر عند 535 درجة مئوية [7, 8, 9]، كذلك ميتا فانادات الصوديوم الذي يوجد بشكله البلوريين  $\alpha$ -,  $\beta$ - $NaVO_3$ ، وينصهر عند 630 درجة مئوية [10, 11]، وهذا ما يزيد من أهمية هذين المركبين ومجال استخدامهما كمؤكسدات قوية أو في المدخرات الكهربائية إضافة إلى المكثفات الفائقة ومجالات صناعية أخرى [12, 13, 14, 15]، ومن هنا تأتي أهمية هذه الجملة.

وتم الاعتماد في هذه الدراسة على قاعدة توازن الأطوار في الجمل الثنائية، والتي تعطى بالعلاقة التالية:

$$F + \Phi = K + n$$

$F$  : عدد درجات الحرية

$\Phi$  : عدد الأطوار البلورية

$K$  : عدد المركبات

$n$  : الشروط الخارجية من ضغط ودرجة حرارة (T,P).

## أهمية البحث وأهدافه

### أهمية البحث

تتلخص أهمية البحث في الحصول على أطوار بلورية (مركبات كيميائية أو محاليل صلبة) في الجملة الثنائية المدروسة  $MnO_2-NaVO_3$ ، باعتبار أن هذه المركبات لها خواص نوعية، وكل منها يملك بنى بلورية مختلفة، مما يكسبها أهمية في مجال التكنولوجيا، لذلك كان من المهم دراسة إمكانية الحصول على أطوار جديدة عند نسب مولية مختلفة ورسم مخطط التوازن الطوري لها.

### هدف البحث

دراسة تشكل الأطوار البلورية في الجملة الثنائية  $MnO_2-NaVO_3$  عند نسب مولية مختلفة ودرجات حرارة متباينة، ورسم مخطط توازن الأطوار لها.

**طرائق البحث ومواده:****1. المواد المستخدمة:**

- ثنائي أكسيد المنغنيز  $MnO_2(s)$  بنقاوة 90%.
- ميتا فانادات الصوديوم  $NaVO_3(s)$  بنقاوة 96%.

**2. الأجهزة المستخدمة:**

- فرن ترميد (Carbolite, BAMFORD, SHEFFIELD, ENGLAND, S30 2AU)، في مخبر الصناعات اللاعضوية— كلية العلوم— جامعة تشرين.
- جهاز انعراج الأشعة السينية على المسحوق PXR، في هيئة الطاقة الذرية— دمشق.
- الجهاز الحراري التفاضلي (TG—DTA/DSC, Temperature (Nominal: 1400°C, Max: 1600°C)، في المخبر المركزي— كلية العلوم— جامعة تشرين.

**3. تحضير العينات :**

- حضرت العينات ابتداءً من مساحيق المواد الأولية:  $MnO_2$  بالشكل الأمورفي، و  $NaVO_3$  بالشكل البلوري ( $\alpha-NaVO_3$ ) كما يلي:
- نخلت المواد باستخدام منخل يدوي للحصول على الحجم نفسه من الحبيبات.
- اعتماداً على الأوزان الجزئية للمواد المستخدمة حضرت النسب المولية المثوية في 5 غرام لكل نسبة وفق الصيغة الآتية:  $(MnO_2)_n(NaVO_3)_{(100-n)}$
- حيث  $n = (10, 20, 25, 30, 33.33, 50, 66.66, 70, 71, 75, 80, 90)$ .
- أجريت عمليتي الطحن والخلط اليدوي بشكل جيد ضمن هاون من العقيق لمدة (7—8) ساعة لكل عينة.
- حضرت العينات على شكل أقراص بوساطة مكبس هيدروليكي يدوي.
- سخنت العينات في المرمدة عند الدرجة 150 مثوية لمدة 8 ساعات.
- أعيدت عمليات الطحن والخلط اليدوي، ثم الكبس والتسخين بنفس الآلية ضمن المجال (150—450) درجة مثوية مع زيادة الحرارة 25 درجة في كل مرة حتى الوصول إلى الدرجة 450 مثوية.
- طحنت العينات بشكل جيد جداً.

**4. دراسة العينات:**

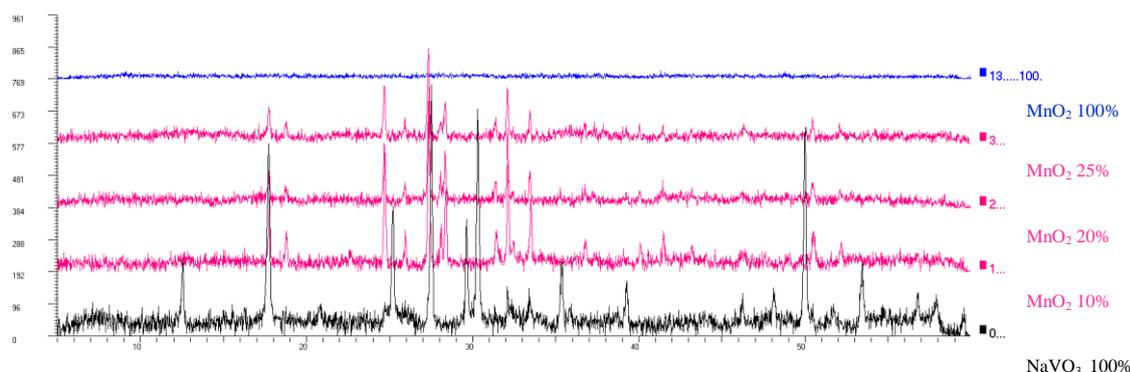
- درست العينات المحضرة بوساطة:
- جهاز انعراج الأشعة السينية PXR، باستخدام الأشعة الصادرة عن معدن النحاس  $[\lambda K\alpha_1] = 1.54060 \text{ \AA}$
- الجهاز الحراري التفاضلي TG—DTA.

## النتائج والمناقشة

## • مطيافية الأشعة السينية PXRD

درست العينات المحضرة وفق النسب المذكورة سابقاً، إضافة إلى المواد الأولية المستخدمة (ثنائي أكسيد المنغنيز وميتا فانادات الصوديوم) بجهاز انعراج الأشعة السينية PXRD، وبعد مقارنة الطيوف الناتجة للعينات مع طيوف المواد الأولية المستخدمة، كانت النتائج الموضحة بالجدول (1) وفق الآتي:

1. تشكل مركب جديد عند النسبة  $(\text{MnO}_2)_{10}(\text{NaVO}_3)_{90}$  مول %، حيث تظهر بنية بلورية جديدة ناتجة عن انحلال  $\text{MnO}_2$  الأمورف في  $\alpha\text{-NaVO}_3$  وتشكل محلول صلب بلوري على أساس المركب الجديد حتى النسبة  $(\text{MnO}_2)_{25}(\text{NaVO}_3)_{75}$  مول %، حيث تستمر البنية الجديدة حتى هذه النسبة، كما هو واضح من طيوف انعراج الأشعة السينية، الشكل (1):

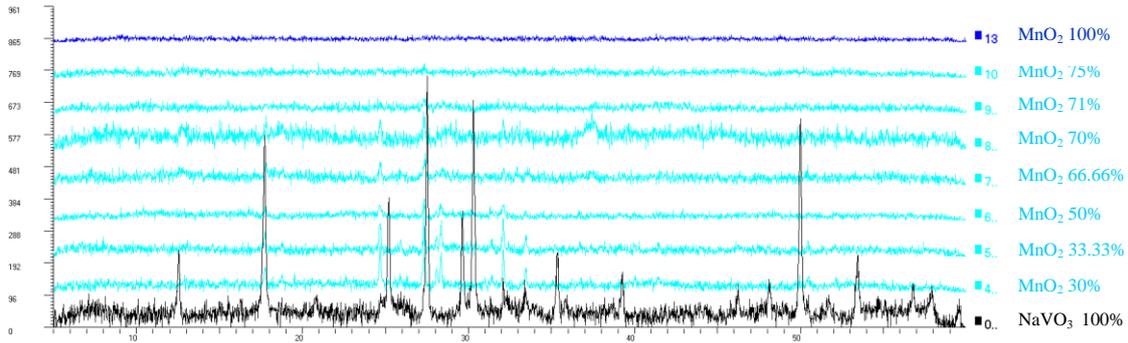


الشكل (1): طيوف الأشعة السينية للمركب الجديد والمحلول الصلب المتشكل على أساسه

جدول (1): النسبة المولية التي يتشكل عندها المركب الجديد وصيغته الكيميائية، إضافة إلى النسب المولية للمحلول الصلب المتشكل على أساسه والصيغ الكيميائية له

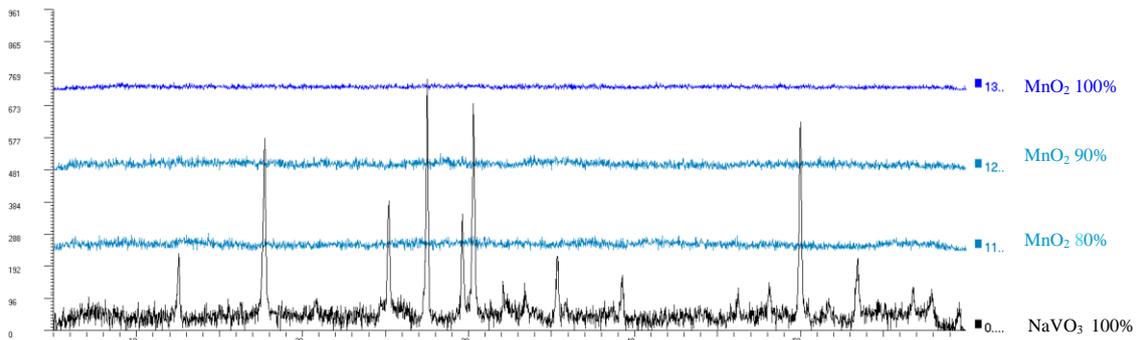
النسبة المولية مول %	الصيغة الكيميائية للمركب الجديد
$(\text{MnO}_2)_{10}(\text{NaVO}_3)_{90}$	$\text{Na}_9\text{V}_9\text{MnO}_{29}$
النسبة المولية مول %	الصيغة الكيميائية للمحلول الصلب
$(\text{MnO}_2)_{20}(\text{NaVO}_3)_{80}$	$\text{Na}_4\text{V}_4\text{MnO}_{14}$
$(\text{MnO}_2)_{25}(\text{NaVO}_3)_{75}$	$\text{Na}_3\text{V}_3\text{MnO}_{11}$

2. تشكل محلول صلب (أمورف + المركب جديد) حتى النسبة المولية  $(\text{MnO}_2)_{75}(\text{NaVO}_3)_{25}$  مول %، حيث تظهر البنية البلورية للمركب الجديد بالإضافة إلى الأمورف، كما هو واضح من طيوف الأشعة السينية، الشكل (2):



الشكل (2): طيوف الأشعة السينية للمركب الجديد والأمورف

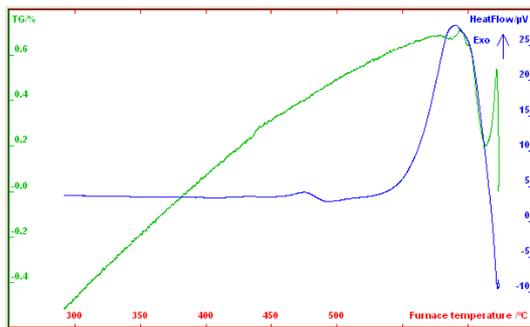
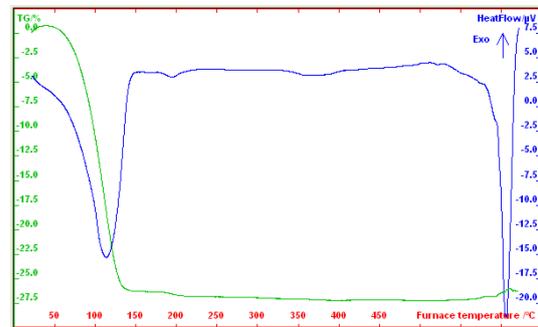
3. تشكل محلول صلب أمورف ابتداءً بالنسبة المولية  $(MnO_2)_{80}(NaVO_3)_{20}$  مول %، حيث تختفي البنية البلورية للمركب الجديد عند هذه النسبة ويبقى المحلول الصلب الأمورف كما هو واضح من طيوف الأشعة السينية، الشكل (3):

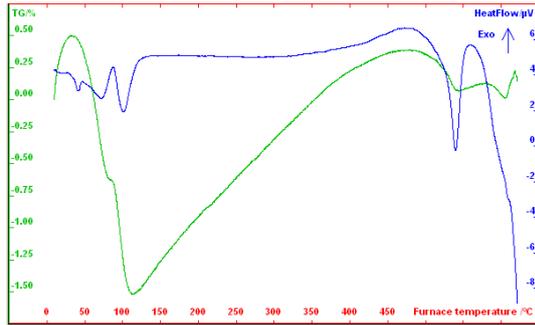


الشكل (3): طيوف الأشعة السينية للمحلول الصلب الأمورف

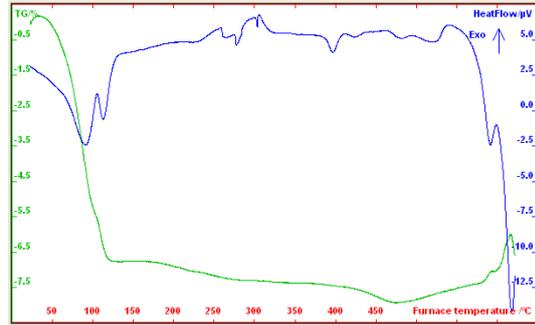
### • دراسة التحولات الطورية بالجهاز الحراري التفاضلي TG-DTA :

أظهرت نتائج الدراسة الأشكال (4-19) التالية:

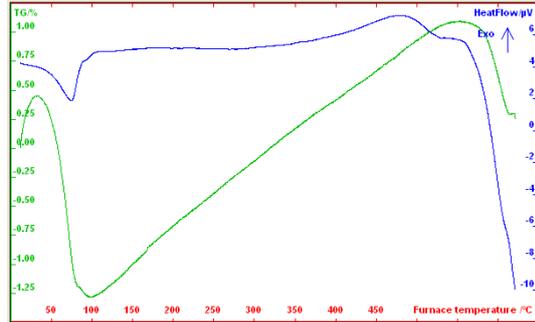
الشكل (5): TG-DTA لـ  $(MnO_2)_5(NaVO_3)_{95}$  مول %الشكل (4): TG-DTA لـ 100% NaVO<sub>3</sub>



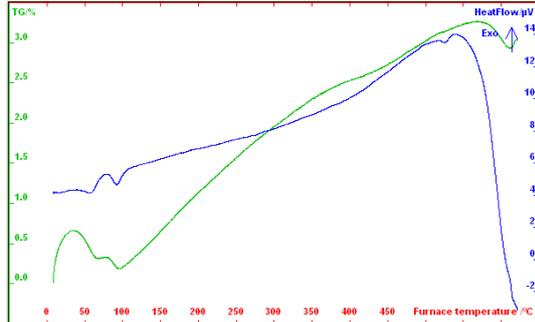
الشكل (7): TG-DTA لـ  $(\text{MnO}_2)_{10}(\text{NaVO}_3)_{90}$  مول %



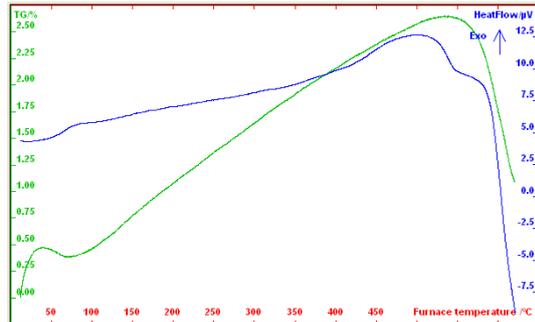
الشكل (6): TG-DTA لـ  $(\text{MnO}_2)_6(\text{NaVO}_3)_{94}$  مول %



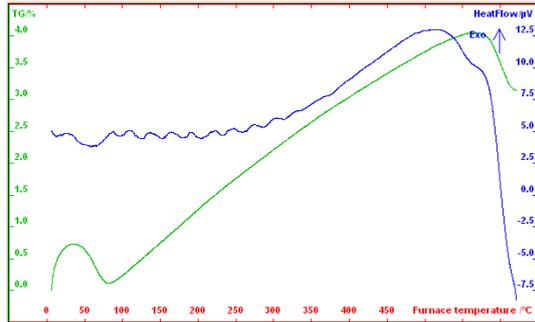
الشكل (9): TG-DTA لـ  $(\text{MnO}_2)_{25}(\text{NaVO}_3)_{75}$  مول %



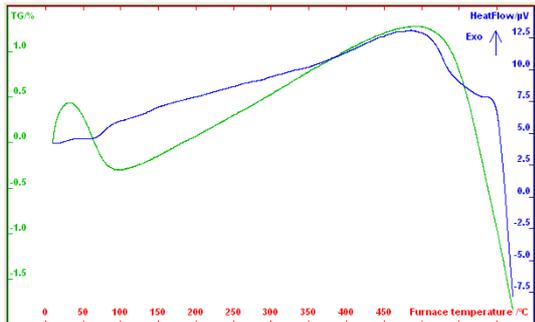
الشكل (8): TG-DTA لـ  $(\text{MnO}_2)_{20}(\text{NaVO}_3)_{80}$  مول %



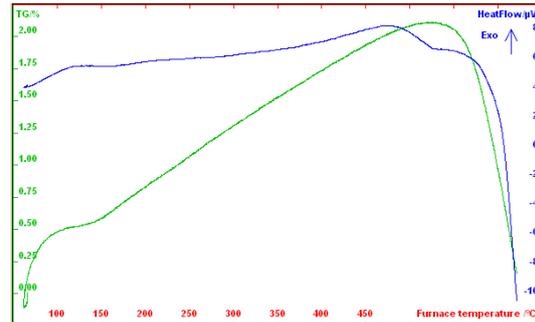
الشكل (11): TG-DTA لـ  $(\text{MnO}_2)_{33.33}(\text{NaVO}_3)_{66.66}$  مول %



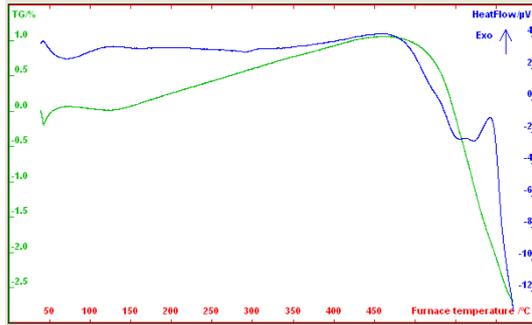
الشكل (10): TG-DTA لـ  $(\text{MnO}_2)_{30}(\text{NaVO}_3)_{70}$  مول %



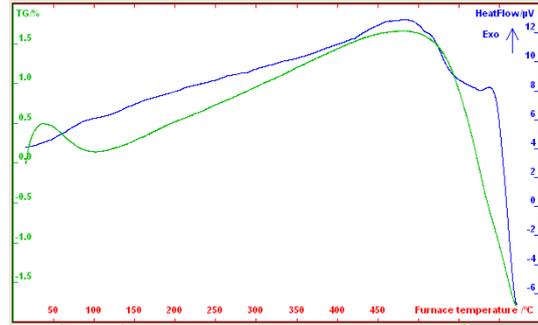
الشكل (13): TG-DTA لـ  $(\text{MnO}_2)_{66.66}(\text{NaVO}_3)_{33.33}$  مول %



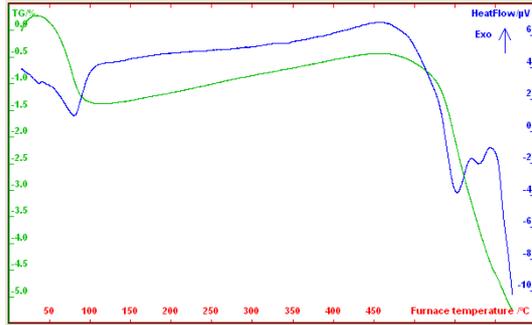
الشكل (12): TG-DTA لـ  $(\text{MnO}_2)_{50}(\text{NaVO}_3)_{50}$  مول %



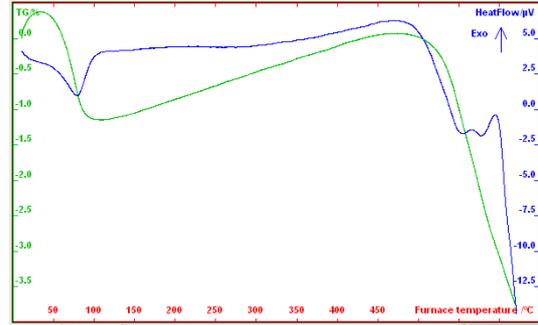
الشكل (15): TG-DTA لـ  $(MnO_2)_{71}(NaVO_3)_{29}$  مول%



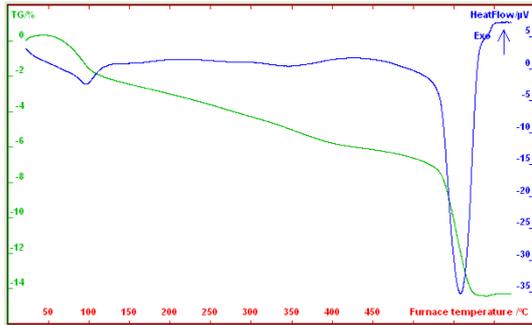
الشكل (14): TG-DTA لـ  $(MnO_2)_{70}(NaVO_3)_{30}$  مول%



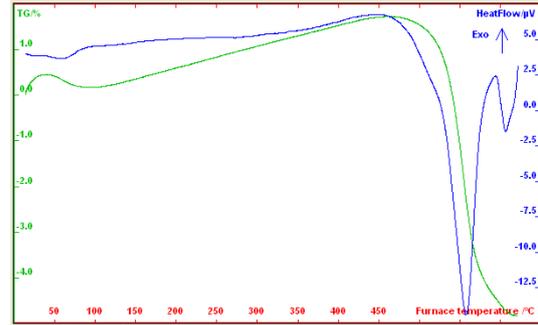
الشكل (17): TG-DTA لـ  $(MnO_2)_{80}(NaVO_3)_{20}$  مول%



الشكل (16): TG-DTA لـ  $(MnO_2)_{75}(NaVO_3)_{25}$  مول%



الشكل (19): TG-DTA لـ 100%  $MnO_2$



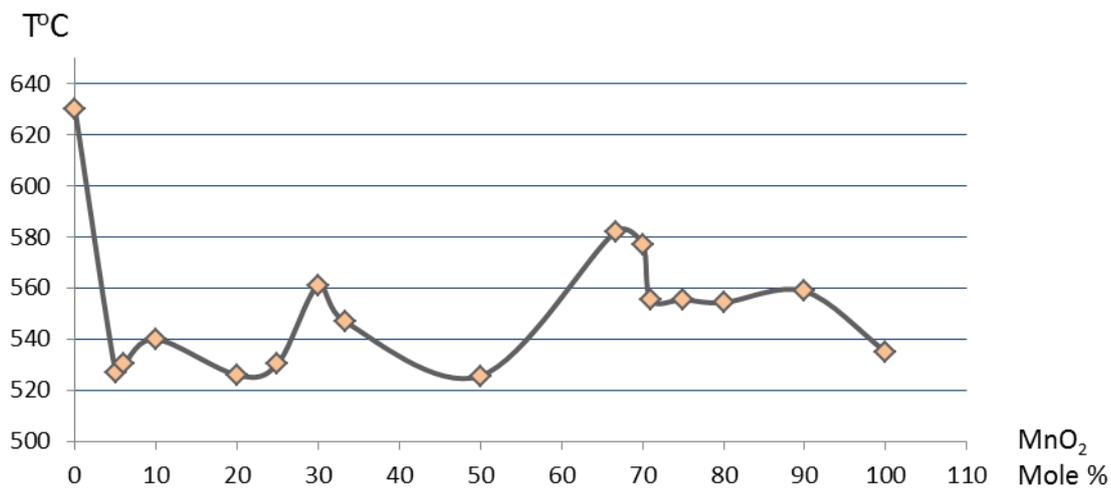
الشكل (18): TG-DTA لـ  $(MnO_2)_{90}(NaVO_3)_{10}$  مول%

بيّنت الأشكال السابقة التحولات الطورية للمواد الأولية المستخدمة والعينات المحضرة، إضافة إلى درجات الحرارة لهذه التحولات عند كل نسبة مولية، حيث تشير درجة الحرارة رقم (1) إلى التحول الطوري الأول، ودرجة الحرارة رقم (2) إلى التحول الطوري الثاني، كما هي موضحة في الجدول (2)، وتم تحليل عينتين إضافيتين لاستكمال نقاط المخطط عند النسبة  $(MnO_2)_5(NaVO_3)_{95}$  مول %، والنسبة  $(MnO_2)_6(NaVO_3)_{94}$  مول %.

جدول (2): درجات حرارة التحولات الطورية للمواد الأولية المستخدمة والعينات المحضرة وفق النسب المدروسة

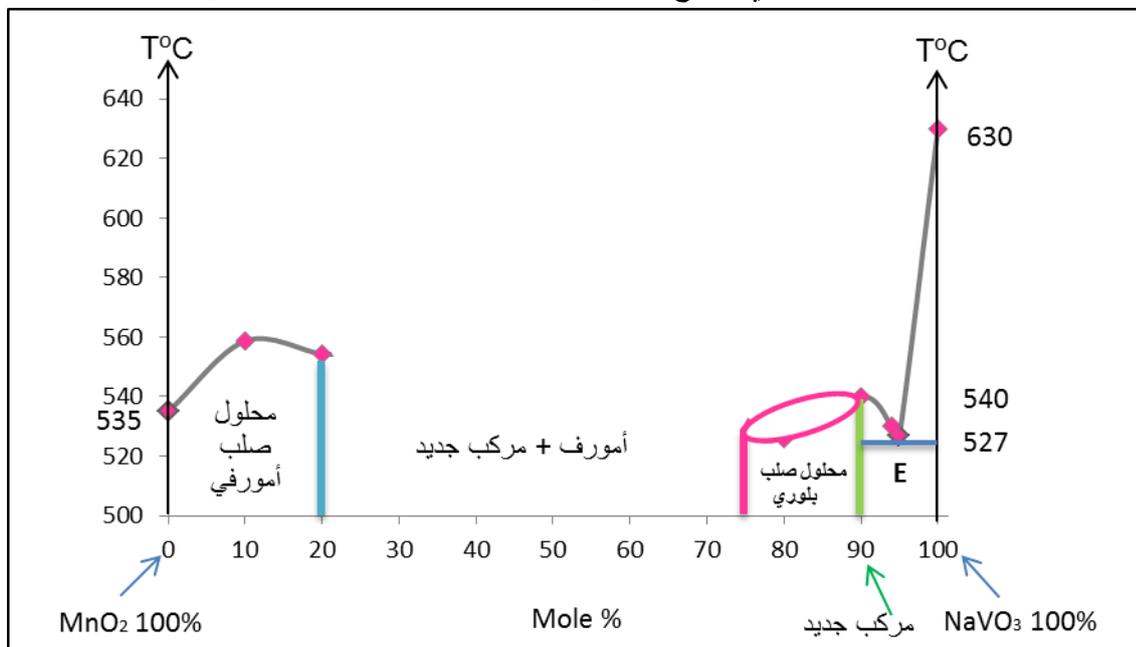
رقم العينة	ميثا فاناتات الصوديوم $\text{NaVO}_3$ Mole%	ثنائي أكسيد المنغنيز $\text{MnO}_2$ Mole%	درجة الحرارة (1) $^{\circ}\text{C}$	درجة الحرارة (2) $^{\circ}\text{C}$
1	100	0	630	—
2	95	5	527	—
3	94	6	530.13	—
4	90	10	539.97	—
5	80	20	525.92	—
6	75	25	530.43	—
7	70	30	561.04	—
8	66.66	33.33	546.74	—
9	50	50	525.29	—
10	33.33	66.66	582.11	—
11	30	70	577.17	508.07
12	29	71	555.43	573.91
13	25	75	555.43	579.35
14	20	80	554.35	580.43
15	10	90	558.7	607.61
16	0	100	535	—

ورسم منحنى التغيرات الطورية بدلالة النسب المولية المئوية المحضرة، حيث أن درجة انصهار  $\text{MnO}_2$  هي 535 مئوية، ودرجة انصهار  $\text{NaVO}_3$  هي 630 مئوية، وفق الشكل (20):



الشكل (20): التغيرات الطورية بدلالة النسب المولية المحضرة

مع الأخذ بعين الاعتبار الأوزان الجزيئية والنسبة المولية للمركب الجديد، حددت النقطة ثلاثية الأطوار E نظرياً عند النسبة  $(MnO_2)_5(NaVO_3)_{95}$  مول % .  
واعتماداً على نتائج حيود الأشعة السينية PXRD، والتغيرات الطورية TG-DTA، رسم مخطط التوازن الطوري للجملية الثنائية  $MnO_2-NaVO_3$  الذي يوضح الأطوار المتشكلة وفق النسب المولية المحضرة، الشكل (21):



الشكل (21): مخطط توازن الأطوار للجملية الثنائية  $MnO_2-NaVO_3$

### الاستنتاجات والتوصيات:

#### الاستنتاجات

1. تشكل مركب جديد عند النسبة  $(MnO_2)_{10}(NaVO_3)_{90}$  مول %، ينصهر عند 540 درجة مئوية، وتشكل محلول صلب بلوري على أساسه حتى النسبة  $(MnO_2)_{25}(NaVO_3)_{75}$  مول %.
2. تشكل محلول صلب (أمورف + المركب جديد) حتى النسبة المولية  $(MnO_2)_{75}(NaVO_3)_{25}$  مول %.
3. تشكل محلول صلب أمورف ابتداءً بالنسبة المولية  $(MnO_2)_{80}(NaVO_3)_{20}$  مول % .

#### التوصيات :

- تعمم هذه التجربة على بعض المنشآت لما قد تحققه من تطور في الصناعات التكنولوجية.
- يمكن دراسة الصفات الفيزيائية الكيميائية، والكيميائية، والكهربائية، والميكانيكية، والخواص البصرية للمحلول الصلب المتشكل.
- تطبيق هذه الدراسة على أنواع أخرى من المركبات.
- قد يكون من المفيد الربط بين الأبحاث التي تتناول المواضيع نفسها .

## المراجع

1. GARIB, A. J. A. JESÚS, S. D. F. MIRÓ, B. A. M. and HERNÁNDEZ, H. S. *Synthesis of NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> assisted by high-energy ball milling of NiO-MnO powders*. Journal of Ceramic Processing Research. 12(6), 2011, 721–726.
2. FUJIMOTO, K. SHIMURA, Y. and ITO, SH. *Establishment of Pseudoternary LiO<sub>0.5</sub>-NiO-MnO<sub>2</sub> Phase Diagram by Combinatorial Wet Process*. ACS Combinatorial Science. 21, 2013, A–D.
3. GUO, J. LIU, Q. WANG, C. and ZACHARIAH, M. R. *Interdispersed Amorphous MnO<sub>x</sub>-Carbon Nanocomposites with Superior Electrochemical Performance as Lithium-Storage Material*. Materials Views. 22, 2012, 803–811.
4. Li, G. R. FENG, Z. P. OU, Y. N. WU, D. FU, R. and TONG, Y. X. *Mesoporous MnO<sub>2</sub>/Carbon Aerogel Composites as Promising Electrode Materials for High-Performance Supercapacitors*. American Chemical Society. 26(4), 2010, 2209–2213.
5. ZENG, D. WANG, SH. LIU, Q. and LEI, X. *High-capacity V-/Sc-/Ti-doped MnO<sub>2</sub> for Li/MnO<sub>2</sub> batteries and structural changes at different discharge depths*. ScienceDirect. 127, 2014, 115–122.
6. PEI, L. Z. Pei, Y. Q. XIE, Y. K. FAN, C. G. and ZHANG, Q. F. *Formation mechanism of manganese vanadate microtubes and their electrochemical sensing properties*. International Journal of Materials. 12, 2013, 1267–1273.
7. CHENG, F. SU, Y. LIANG, J. TAO, Z. and CHEN, J. *MnO<sub>2</sub>-Based Nanostructures as Catalysts for Electrochemical Oxygen Reduction in Alkaline Media*. CHEMISTRY OF MATERIALS. 22, 2010, 898–905.
8. HUANG, X. LV, D. YUE, H. ATTIA, A. and Yang, Y. *Controllable synthesis of  $\alpha$ - and  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>: cationic effect on hydrothermal crystallization*. Nanotechnology. 19, 2008, 1–7.
9. ZHAOA, B. Rui Ran, WU, X. and WENG, D. *Phase structures, morphologies, and NO catalytic oxidation activities of single-phase MnO<sub>2</sub> catalysts*. ScienceDirect. 514, 2016, 24–34.
10. RAW, R. SAKUNTALA, T. SHAIKH, A. M. and DEB, S.K. *High pressure behavior of NaVO<sub>3</sub>: A Raman scattering study*. ScienceDirect. 180, 2007, 2824–2829.
11. KUOK, H. M; TANG, H. S; SHEN, X. Z; and ONG, W. C. *Raman Spectroscopic Studies of  $\alpha$ -NaVO<sub>3</sub>,  $\beta$ -NaVO<sub>3</sub> and NaVO<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O*. Journal Of Raman Spectroscopy. 26, 1995, 301–306.
12. FORMANEK, J. JANDOVA, J. and CAPEK, J. *Iron removal from zinc liquors originating from hydrometallurgical processing of spent Zn/MnO<sub>2</sub> batteries*. ScienceDirect. 138, 2013, 100–105.
13. GHASEMI, SH. HOSSEINZADEH, R. and GAFARI, M. *MnO<sub>2</sub> nanoparticles decorated on electrophoretically deposited graphene nanosheets for high performance supercapacitor*. ScienceDirect. 11, 2014, 1–10.
14. DONG, J. WANG, Z. and KANG, X. *The synthesis of graphene/PVDF composite binder and its application in high performance MnO<sub>2</sub> supercapacitors*. ScienceDirect. 489, 2016, 282–288.
15. LIU, X. ZHAO, Y. DONG, Y. KUANG, Q. FAN, Q. JING, Z. and HOU, SH. *A promising sol-gel method to synthesize NaVO<sub>3</sub> as anode material for lithium ion batteries*. J Solid State Electrochem. 16, 2016, 1–10.