

## Study the phases equilibrium of the binary system $MnO_2$ - $Co_3O_4$

Rasha Hosam Saleh

Mohammad Ali Deeb

Faculty of Science || Tishreen University || Syria

**Abstract:** Samples were prepared within the  $MnO_2$ -  $Co_3O_4$  binary system at different molar percentages depending on the ceramic method using amorphous manganese dioxide  $MnO_2$ , and crystalline cobalt oxide  $Co_3O_4$ , according to  $(x)MnO_2$ -  $(100-x)Co_3O_4$ , for the molar percentages ( $x=5, 10, 25, 40, 60, 75, 80$ ), Then they were prepared in tablets form using a manual hydraulic press. The heating process was carried out under a specific heat program, and the samples were heated at  $150^\circ C$  for 8 hours. The grinding and pressing operations were repeated by the same mechanism, with an increase in temperature of  $25^\circ C$  each time until reaching  $550^\circ C$ . After that the samples were sintered at  $550^\circ C$  for 15 hours. The prepared samples were studied using X- rays diffraction device (XRD), and a melting point determination device mp.cwf 1200. The resulting spectra of the samples were compared with the spectra of the raw materials used, and their parameters. Where the results showed a formation of a crystalline solid solution on the basis of cobalt oxide compound up to the molar percentage of  $40MnO_2$ -  $60Co_3O_4$  mole%, and a formation of a new crystalline compound with the chemical formula  $Co_6Mn_3O_{14}$  at the molar percentage of  $60MnO_2$ -  $40Co_3O_4$  mole%, and a formation of a crystalline solid solution on the basis of the new crystalline compound  $Co_6Mn_3O_{14}$  which starts at the molar percentage  $75MnO_2$ -  $25Co_3O_4$  mole%. The melting temperatures of the samples were determined, then the phase diagram of the studied system was drawn. Based on these results, it is useful to apply the samples that were prepared and resulted in different crystalline compounds and solid crystal phases in batteries and capacitors, in order to develop them and increase their capacity, especially that the highest temperature used is  $550^\circ C$ , and within simple preparation conditions, which increases the possibility of its application easily.

**Keywords:** amorphous manganese dioxide  $MnO_2$ , crystalline cobalt oxide  $Co_3O_4$ , phases diagram  $MnO_2$ -  $Co_3O_4$ , X- rays diffraction (XRD), melting point determination.

## دراسة توازنات الأطوار في الجملّة الثنائية $MnO_2$ - $Co_3O_4$

رشا حسام صالح

محمد علي ديب

كلية العلوم || جامعة تشرين || سوريا

**المستخلص:** حُضرت العينات ضمن الجملّة الثنائية  $MnO_2$ -  $Co_3O_4$  عند نسب مولية مئوية مختلفة اعتماداً على الطريقة السيراميكية، باستخدام ثنائي أكسيد المنغنيز  $MnO_2$  اللابلوري، وأكسيد الكوبالت  $Co_3O_4$  البلوري، وفق الصيغة التالية للجملّة المدروسة  $(x)MnO_2$ -  $(100-x)Co_3O_4$ ، من أجل النسب المولية المئوية ( $x=5, 10, 25, 40, 60, 75, 80$ ) مول%. ثم حُضرت على شكل أقراص باستخدام مكبس هيدروليكي يدوي، وأُجريت عملية التسخين وفق برنامج حراري محدد، حيث تم تسخين العينات عند الدرجة  $150^\circ C$  لمدة 8 ساعات، وتمت إعادة عمليات الطحن والكبس بنفس الآلية مع زيادة درجة الحرارة  $25^\circ C$  في كل مرة حتى الوصول إلى الدرجة  $550^\circ C$ ، ثم أُبديت العينات عند الدرجة  $550^\circ C$  لمدة 15 ساعة، ودُرست العينات المُحضرة بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية

XRD، وجهاز تحديد درجة الانصهار 1200 mp.cwf، وتمت مقارنة الأطياف الناتجة للعينات مع أطياف المواد الأولية المستخدمة، والبارامترات الخاصة بها، حيث أظهرت النتائج تشكّل محلول صلب بلوري على أساس مركب أكسيد الكوبالت حتى النسبة المولية المثوية  $40\text{MnO}_2 - 60\text{Co}_3\text{O}_4$  مول%، وتشكّل مركب بلوري جديد له الصيغة الكيميائية  $\text{Co}_6\text{Mn}_3\text{O}_{14}$  عند النسبة المولية المثوية  $60\text{MnO}_2 - 40\text{Co}_3\text{O}_4$  مول%، وتشكّل محلول صلب بلوري على أساس المركب البلوري الجديد  $\text{Co}_6\text{Mn}_3\text{O}_{14}$  ابتداءً من النسبة المولية المثوية  $75\text{MnO}_2 - 25\text{Co}_3\text{O}_4$  مول%، وحُدّدت درجات حرارة انصهار العينات ثم رُسم المخطط الطوري للجملّة المدروسة. وبناءً على هذه النتائج فإنه من المفيد تطبيق العينات التي تم تحضيرها ونتاج عنها مركب بلوري وأطوار بلورية صلبة مختلفة في البطاريات والمكثفات بهدف تطويرها وزيادة استطاعتها، لاسيما أنّ أعلى درجة حرارة مُستخدمة هي  $550^\circ\text{C}$  وضمن شروط تحضير بسيطة، ممّا يزيد من إمكانية تطبيقها بسهولة.

الكلمات المفتاحية: ثنائي أكسيد المنغنيز الابلوري  $\text{MnO}_2$ ، أكسيد الكوبالت البلوري  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ، مخطط توازنات الأطوار  $\text{MnO}_2 - \text{Co}_3\text{O}_4$ ، انعراج الأشعة السينية XRD، تحديد درجة الانصهار.

## المقدمة.

يُعد البحث عن المواد والمركبات الكيميائية التي تلعب الدور الأكبر في التطبيقات التقنية الحديثة أساس الدراسات العلمية والتوجهات البحثية الحالية، ويُعتبر ثنائي أكسيد المنغنيز الابلوري  $\text{MnO}_2$  من المركبات الكيميائية الهامة وله أشكال متعددة، حيث يوجد بالشكل الابلوري في درجات الحرارة العادية، ومع رفع درجة الحرارة تدريجياً يمكن الحصول منه على الأشكال البلورية التآصلية ( $\alpha$ -،  $\beta$ -،  $\gamma$ -،  $\lambda$ -،  $\delta$ -  $\text{MnO}_2$ ). كذلك يمكن الحصول منه المحاليل الصلبة الابلورية، وينصهر عند الدرجة  $535^\circ\text{C}$  [1, 2, 3]. وعلى الرغم من أن أكسيد المنغنيز البلورية لها أهمية كبيرة فقد ركزت الكثير من الدراسات الحديثة على ثنائي أكسيد المنغنيز الابلوري  $\text{MnO}_2$ ، حيث أن الصفات التي يتمتع بها كالسعة الكهربائية العالية تساهم في الأداء العالي للبطاريات من حيث اختزان الشحنة الكهربائية [4]. ويُعتبر ثنائي أكسيد المنغنيز الابلوري من مواد الالكترودات الهامة جداً والواعدة، إضافة إلى سعته الكهربائية المرتفعة التي يتمتع بها بسبب بُنيته الطبقية، وهو من المواد غير السامة ومنخفضة الكلفة [5]. كذلك أكسيد الكوبالت  $\text{Co}_3\text{O}_4$  له أهمية كبيرة حيث أنّ الصفات التي يتمتع بها كالسعة الكهربائية العالية والتكلفة المنخفضة تؤدي إلى الأداء المثالي في زيادة السعة واختزان الشحنة الكهربائية، وهو ينصهر عند الدرجة  $895^\circ\text{C}$  [6].

وهذا ما يزيد من أهمية هذين المركبين ومجال استخدامهما كمؤكسدات قوية أو في المدخرات الكهربائية إضافة إلى المكثفات الفائقة ومجالات صناعية أخرى، ومن هنا تأتي أهمية هذه الجملّة.

## مشكلة الدراسة:

نتيجةً للتطور التكنولوجي الذي نشهده في الوقت الحالي وتقدّم الذكاء الصناعي، والحاجة الضرورية للمساهمة في تطوير وتقدّم هذه المسيرة العلمية ومُواكبتها على مستوى العالم، تنطلق مُشكلة وهدف هذه الدراسة في أن معاً، وذلك ضمن ثلاثة اتجاهات هامة:

- عن طريق السعي للحصول على أطوار مختلفة من محاليل صلبة ومركبات بلورية جديدة، تتمتع بمواصفات هامة يمكن الاستفادة منها في مجال البطاريات والمكثفات الفائقة من أجل تحسين مواصفاتها، إلى جانب العديد من التطبيقات والمجالات التكنولوجية الهامة والمختلفة، انطلاقاً من مواد أولية تلعب دوراً هاماً في هذا المجال.

- التركز على الناحية الاقتصادية للحصول على هذه الأطوار الصلبة بتكلفة منخفضة وضمن شروط سهلة التطبيق، بحيث يتم تحقيق حلقة مُستدامة بين إنتاج هذه المواد ومدّة وكيفيّة استخدامها، إضافةً إلى إمكانية استعادتها وتحضيرها من جديد بحيث تتم إعادة تدويرها.
- أهمية المواد المُستخدمة من الناحية البيئية، فهي صديقة للبيئة إضافة إلى أنّ عمرها الطويل وإمكانية استخدامها من جديد، يساهم في الحفاظ على البيئة بشكل أكبر.

#### أهمية الدراسة:

يُعتبر هذا البحث من الأبحاث التي تأخذ حيزاً كبيراً في الدراسات العلمية الحالية التي تركز على الذكاء الصنّاعي والتطور التكنولوجي، خاصةً وأنّ المركبات المُستخدمة تتمتع بمواصفات هامة ونوعية وتملك بُنى بلورية مختلفة، ويهدف البحث إلى دراسة تشكّل الأطوار البلورية في الجملة الثنائية  $MnO_2-Co_3O_4$  عند نسب مولية مختلفة ودرجات حرارة متباينة، ورسم مخطط توازنات الأطوار لها.

#### خطة الدراسة:

تم تقسيم هذه الدراسة إلى ثلاثة مباحث، يتناول المبحث الأول منها الإطار النظري للدراسة والدراسات السابقة، بينما يتطرق المبحث الثاني إلى العمل المخبري، ويتناول المبحث الثالث النتائج والمناقشة.

### المبحث الأول- الإطار النظري والدراسات السابقة.

#### أولاً- الإطار النظري:

تمّ الاعتماد في هذه الدّراسة على قاعدة توازن الأطوار في الجمل الثنائية التي تُعطى بالعلاقة التالية [7]:

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

- F: عدد درجات الحرية
  - $\Phi$ : عدد الأطوار البلورية
  - K: عدد المركبات
  - n: الشروط الخارجية من ضغط ودرجة حرارة (P, T)
- تتمّ دراسة المركبات والمحاليل الصلبة البلورية بطرق متعددة ومختلفة من أجل تحديد بُنيها وتركيبها الكيميائي بطرق متعدّدة، منها الطّريقة الطّيفية مثل حيود الأشعة السينية وطيف الأشعة تحت الحمراء، والطّريقة الحرارية مثل تحديد درجات الانصهار والدراسة الحرارية التفاضلية والوزنية [8].
- ويُمكن الحصول على طيف الأشعة السينية للبلورات بالاعتماد على علاقة براغ التي تُعطى بالعلاقة التالية [9]:

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

- n عدد صحيح يشير إلى رقم المستوى البلّوري،  $n = (1, 2, 3, \dots)$
- $\lambda$  طول موجة الشّعاع الوارد
- d المسافة بين المستويات البلورية
- $\theta$  زاوية الحيود (الانعراج)

ويعطي طيف انعراج الأشعة السينية التركيب البلوري للمادة.

ثانياً- الدراسات السابقة:

- 1- درست الجملة الثلاثية  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CoO}_x-\text{MnO}_y$  لتحديد التغيرات الحاصلة ضمن بنية السبينيل  $\text{LiCoMnO}_4-\delta$  ضمن المجال الحراري  $500-1048^\circ\text{C}$ ، ورُسم المخطط الطوري للجملة الذي يوضّح حدود تشكّل المحاليل الصلبة والمركبات البلورية، إضافة إلى دراسة تأثير النسب المضافة من أكسيد المنغنيز وأكسيد الكوبالت على البنية البلورية الناتجة ضمن مجال الحرارة المُطبّق<sup>[10]</sup>.
- 2- درست الجملة الثنائية  $\text{Mn}_3\text{O}_4-\text{Co}_3\text{O}_4$  ضمن المجال الحراري  $917-1360^\circ\text{C}$  لتحديد منطقة استقرار الطور الناتج، وذلك بسبب أهمية كل من مركبات الكوبالت والمنغنيز واعتماد تغيراتها وأطوارها المتشكّلة على مجال كبير من درجات الحرارة، للحصول على بنية السبينيل والحفاظ عليها بعد تشكيلها<sup>[11]</sup>.
- 3- درست الجملة الثنائية  $\text{Co}-\text{Mn}$  لتحديد المحاليل الصلبة المتشكّلة ضمن المجال الحراري  $300-1500^\circ\text{C}$  والتي تشكلت فيها المحاليل الصلبة المستقرة عند درجات حرارة  $1150^\circ\text{C}$ ، بينما عند درجات الحرارة أقل من  $600^\circ\text{C}$  كانت المحاليل البلورية الصلبة الناتجة مشوهة وغير مستقرة<sup>[12]</sup>.
- 4- درست الجملة الثلاثية  $\text{Cu}-\text{Mn}-\text{Co}$  وحُدّدت التغيّرات الطورية الناتجة كأساس للدراسة الترموديناميكية، وتمّ تحديد الشروط الأفضل للضغط ودرجة الحرارة التي بيّنت إمكانية الحصول على النتائج الأمثل<sup>[13]</sup>.
- 5- درست الجملة الثلاثية  $\text{Co}-\text{Mn}-\text{Ga}$  وتمّ الحصول على مركبات لها خواص مغناطيسية إضافة إلى دراسة الخصائص الترموديناميكية للجملة المدروسة<sup>[14]</sup>.
- 6- دُرِس استخدام ثنائي أكسيد المنغنيز اللابلوري في بطاريات أيون الزنك المائية القابلة لإعادة الشحن، الذي أدى إلى الحصول على كثافة طاقة حجمية عالية لها<sup>[15]</sup>.
- 7- تحضير غشاء رقيق من  $\text{MnO}_2$  اللابلوري وتطبيقه كمهبط لإعادة شحن بطاريات الليثيوم، حيثُ حُدّد المقلوب الجيد لتضمين الليثيوم واستخلاصه بوساطة مقياس التحليل الفولتي، وقياسات الشحن والتفريغ<sup>[16]</sup>.
- 8- دراسة تحضير أسلاك نانوية من ثنائي أكسيد المنغنيز وأكسيد الكوبالت واستخدامها في بطاريات أيون الليثيوم كمحفز مما ساهم في زيادة أدائها<sup>[17]</sup>.
- 9- تحضير أكسيد السبينيل أحادي الطور  $\text{Mn}_3-x\text{Co}_x\text{O}_4$  ودراسة خواصه المجهرية<sup>[18]</sup>.
- 10- دراسة توازنات الأطوار في الجملة  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{Co}_2\text{O}_3-\text{MnO}-\text{MnO}_2$  حيث تم تحضير المركبات والمحاليل الصلبة على أساس المركبات المستخدمة، ودراسة خواصها الطورية عند درجات حرارة مختلفة، وتم الحصول على مركبات لها خواص مغناطيسية وفرومغناطيسية، وكذلك تم الحصول على البنية النانوية<sup>[19]</sup>.
- 11- دُرِس استخدام أكسيد الكوبالت في بطاريات أيون ليثيوم/صوديوم عالية الأداء، مما أدى إلى تحسين خصائصها بسبب سلامتها المُحسّنة والكثافة الطاقية الحجمية العالية، والوصول إلى قدرة تخزين فائقة لها<sup>[20]</sup>.
- 12- دُرِس استخدام أكسيد الكوبالت كمواد Cathode في بطاريات أيون الليثيوم، والذي أظهر قدرته على تحسين الخصائص الكهروكيميائية لها<sup>[21]</sup>.

المبحث الثاني- القسم العملي.

أولاً- المواد المستخدمة:

- ثنائي أكسيد المنغنيز اللابلوري  $\text{MnO}_2(\text{s})$  بنقاوة 99%.

- أكسيد الكوبالت البلوري  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})$  بنقاوة 99%.

#### ثانياً- الأدوات والأجهزة المستخدمة:

- منخل يدوي
- ميزان حساس (0.0001)
- هاون من العقيق
- مكبس هيدروليكي يدوي استطاعة  $3 \text{ ton/cm}^2$
- فرن ترميد (Carbolite, BAMFORD, SHEFFIELD, ENGLAND, S30 2 AU)
- جهاز انعراج الأشعة السينية XRD
- جهاز قياس درجة الانصهار mp. cwf 1200

#### ثالثاً- تحضير العينات:

اعتماداً على الطريقة السيراميكية، حُضرت العينات ابتداءً من مساحيق المواد الأولية  $\text{MnO}_2$  بالشكل البلوري، و  $\text{Co}_3\text{O}_4$  بالشكل البلوري ضمن الجملة الثنائية  $\text{MnO}_2 \cdot (100-x)\text{Co}_3\text{O}_4$  <sup>[23,22]</sup>، حيث حُسبت أوزان المواد المستخدمة من أجل النسب المولية المئوية التالية (5=x، 10، 25، 40، 60، 75، 80) مول %، كما يلي:

- نُخلت المواد باستخدام منخل يدوي للحصول على الحجم نفسه من الحبيبات.
- اعتماداً على الأوزان الجزئية للمواد المستخدمة وُزنت المواد الأولية وفق الصيغة الآتية للجملة الثنائية  $\text{MnO}_2 \cdot (100-x)\text{Co}_3\text{O}_4$  بتابعية النسب المولية المئوية (5=x، 10، 25، 40، 60، 75، 80)، كما هو موضح في الجدول (1):

جدول (1): طريقة حساب النسب المأخوذة من كل مادة أولية بتابعية النسبة x

x	composition	unit wt	
		$\text{MnO}_2$	$\text{Co}_3\text{O}_4$
5	5 % $\text{MnO}_2$ + 95% $\text{Co}_3\text{O}_4$	0.0186	0.9814

ثم حُضرت العينات وفق الخطوات الآتية:

- أُجريت عمليتي الخلط والطحن اليدوي بشكل جيد ضمن هاون من العقيق لمدة (7-8) ساعة لكل عينة.
- حُضرت العينات على شكل أقراص بوساطة مكبس هيدروليكي يدوي.
- سُخنت العينات في المرمدة عند الدرجة  $150^\circ\text{C}$  لمدة 8 ساعات.
- أُعيدت عمليات الطحن والخلط اليدوي، ثم الكبس والتسخين بنفس الآلية ضمن المجال (150-550) درجة مئوية مع زيادة الحرارة 25 درجة في كل مرة حتى الوصول إلى الدرجة  $550^\circ\text{C}$ ، ثم لُبّدت العينات عند الدرجة  $550^\circ\text{C}$  لمدة 15 ساعة.
- طُحنت العينات بشكل جيد جداً.

#### رابعاً- دراسة العينات:

دُرست العينات المُحضرة بوساطة:

- جهاز انعراج الأشعة السينية XRD، باستخدام الأشعة الصادرة عن معدن النحاس

$$[\lambda K\alpha_1] = 1.54060^\circ \text{A}$$

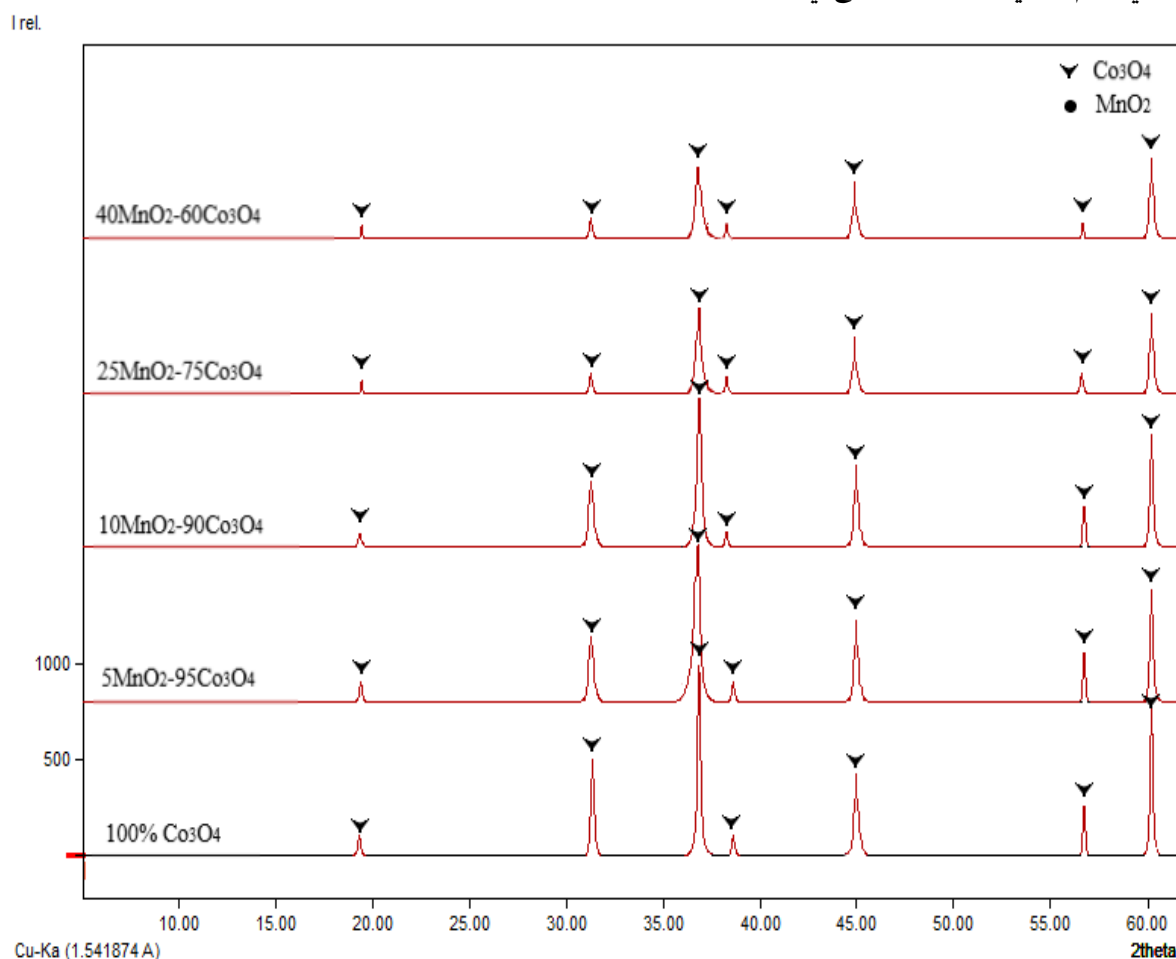
• جهاز قياس درجة الانصهار 1200 mp. cwf

### المبحث الثالث- مناقشة النتائج.

اولاً- مطيافية الأشعة السينية XRD:

دُرست العينات المُحضَرة وفق النسب المذكورة سابقاً إضافةً إلى المواد الأولية المستخدمة، بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية XRD، وبعد مقارنة الأطياف الناتجة للعينات مع أطياف المواد الأولية المُستخدمة بيّنت النتائج ما يلي:

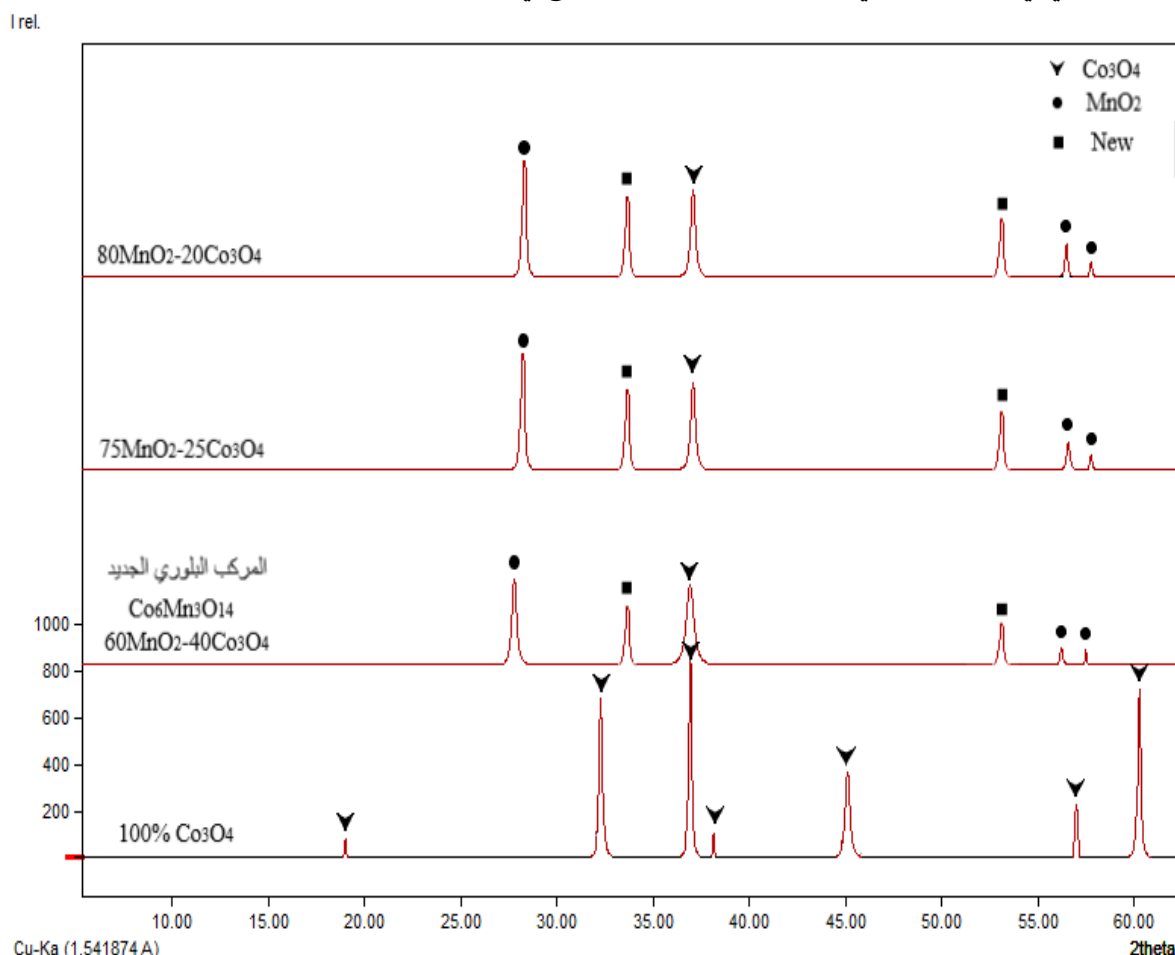
1- عند النسبة المولية المئوية 100% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> جميع القمم تعود لمركب أكسيد الكوبالت النقي، ويستمر طيف أكسيد الكوبالت والقمم المُميّزة له حتّى النسبة 40MnO<sub>2</sub>- 60Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> مول %، مما يدلّ على تشكّل محلول صلب بلوري على أساس أكسيد الكوبالت حتى هذه النسبة، بسبب انحلال ثنائي أكسيد المنغنيز اللابلوري في أكسيد الكوبالت، حيث أن الطيف المُميّز لثنائي أكسيد المنغنيز اللابلوري عبارة عن خط مستقيم لا يظهر فيه أي قمم بلورية، كما هو موضّح في الشكل (1):



الشكل (1) طيوف المحلول الصلب البلوري المتشكل على أساس أكسيد الكوبالت.

2- عند النسبة المولية المئوية 60MnO<sub>2</sub>- 40Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> مول %، نلاحظ اختفاء بعض قمم أكسيد الكوبالت، وظهور بعض قمم أكسيد المنغنيز البلوري β-MnO<sub>2</sub><sup>[24]</sup>، إضافةً إلى ظهور قمم جديدة أخرى، مما يشير إلى تشكّل

مركب بلوري جديد له طيف مختلف عن طيوف المواد الأولية المستخدمة، صيغته الكيميائية  $\text{Co}_6\text{Mn}_3\text{O}_{14}$ ، وهو ناتج عن تفاعل ثنائي أكسيد المنغنيز اللابلوري مع أكسيد الكوبالت، كما هو موضح في الشكل (2). ويستمر طيف المركب البلوري الجديد ابتداءً من النسبة المولية المئوية  $75\text{MnO}_2 - 25\text{Co}_3\text{O}_4$  مول %، مما يدل على تشكّل محلول صلب بلوري على أساس المركب البلوري  $\text{Co}_6\text{Mn}_3\text{O}_{14}$ ، وهو ناتج عن انحلال ثنائي أكسيد المنغنيز اللابلوري في المركب البلوري  $\text{Co}_6\text{Mn}_3\text{O}_{14}$ ، كما هو موضح في الشكل (2):



الشكل (2) المركب البلوري الجديد والمحلول الصلب المتشكل على أساسه.

ثانياً- تحديد درجات الانصهار:

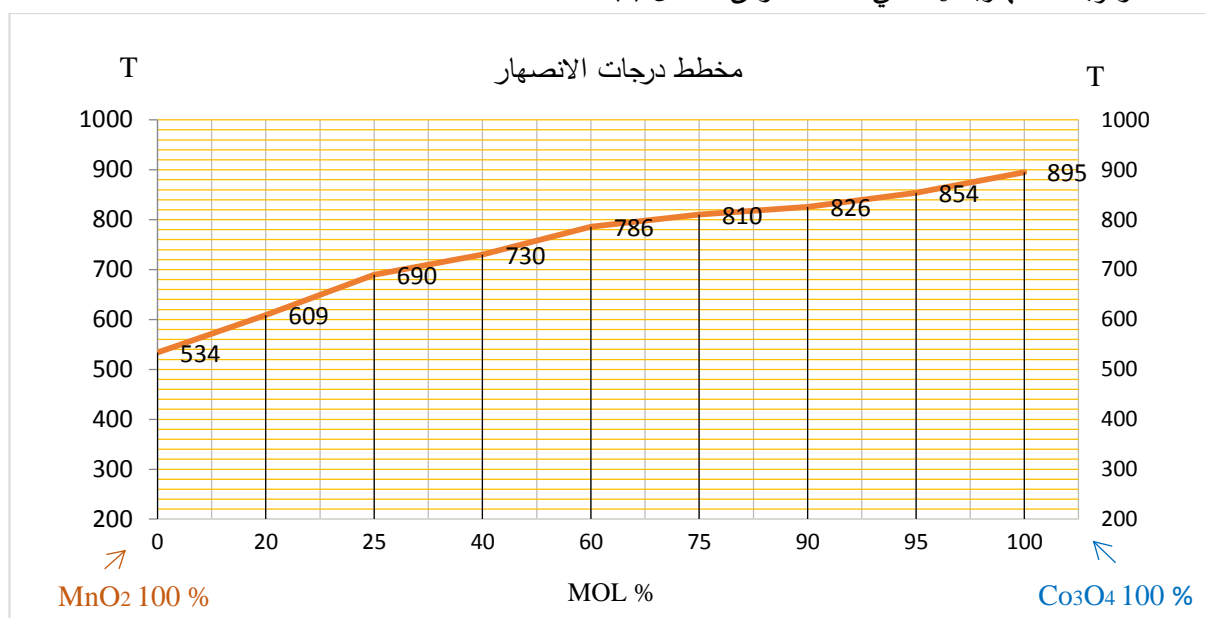
حدّدت درجات حرارة الانصهار للعينات المحضرة وفق النسب المولية المئوية المدروسة، إضافة إلى المواد الأولية المستخدمة بوساطة جهاز mp. cwf 1200 كما هي موضحة في الجدول (2).

جدول (2) درجات حرارة انصهار العينات المحضرة وفق النسب المدروسة والمواد الأولية المستخدمة

رقم العينة	$\text{Co}_3\text{O}_4$ Mole%	$\text{MnO}_2$ Mole% اللابلوري	درجة حرارة الانصهار $^{\circ}\text{C}$
1	100	0	895
2	95	5	854
3	90	10	826

رقم العينة	$\text{Co}_3\text{O}_4$ Mole%	$\text{MnO}_2$ Mole% اللابلوري	درجة حرارة الانصهار $^{\circ}\text{C}$
4	75	25	810
5	60	40	786
6	40	60	730
7	25	75	690
8	20	80	609
9	0	100	534

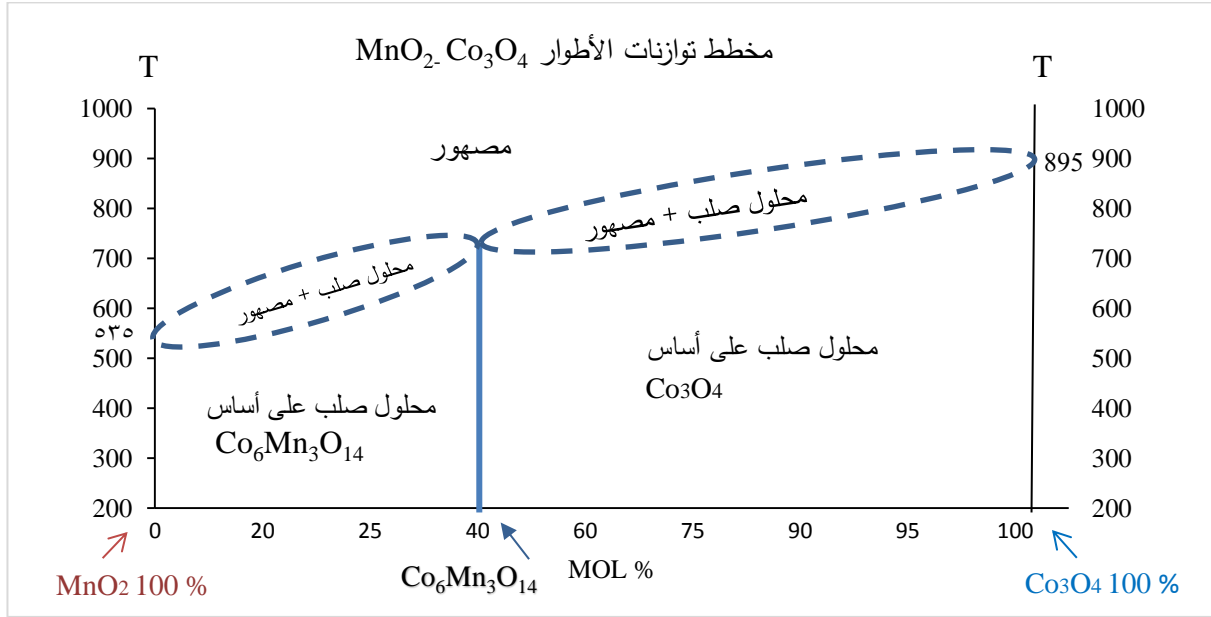
رُسم منحنى درجات الانصهار بدلالة النسب المولية المئوية المحضرة، حيث أنّ درجة انصهار  $\text{MnO}_2$  هي  $535^{\circ}\text{C}$ ، ودرجة انصهار  $\text{Co}_3\text{O}_4$  هي  $895^{\circ}\text{C}$ ، وفق الشكل (3):



الشكل (3): منحنى درجات الانصهار بدلالة النسب المولية المئوية المحضرة.

اعتماداً على نتائج حيود الأشعة السينية XRD ودرجات حرارة الانصهار، رُسم مخطط توازنات الأطوار للجملة الثنائية، الذي يوضح الأطوار الناتجة وفق النسب المولية المئوية المحضرة، كما هو موضح في الشكل (4):





الشكل (4): مخطط توازنات الأطوار للجملة الثنائية  $MnO_2-Co_3O_4$ .

ثالثاً- المقارنة مع نتائج دراسات سابقة:

- 1- دُرس تأثير إضافة ثنائي أكسيد المنغنيز الابلوري على البنية البلورية ضمن الجملة الحالية  $MnO_2-Co_3O_4$  ابتداءً بدرجة حرارة الغرفة وحتى الدرجة  $550^\circ C$ ، والذي أظهر تغير في البنية البلورية وتشكل مركب بلوري جديد عند مجال درجة حرارة منخفض مقارنة مع الجملة الثلاثية  $Li_2O-CoOx-MnOy$  ضمن بنية السبينيل  $\delta-LiCoMnO_4$  التي دُرست تغيراتها ضمن مجال الحرارة  $500-1048^\circ C$  [10].
- 2- تم الحصول على المركب البلوري  $Co_6Mn_3O_{14}$ ، عند نسبة مولية مئوية محددة وأشارت طيوف الأشعة السينية إلى ثباته مع استمرار إضافة ثنائي أكسيد المنغنيز الابلوري ضمن المجال الحراري المُحدد عند  $550^\circ C$ ، حيث تشكل محلول صلب بلوري على أساسه، وهي أقل من درجات الحرارة  $917-1360^\circ C$  المُطبَّق في الجملة  $Mn_3O_4-Co_3O_4$  والتي تم فيها الحصول على طور السبينيل مع عدم استقراره في درجات منخفضة [11].
- 3- تشكل أطوار بلورية (محاليل بلوري صلبة ومركب كيميائي) عند درجة حرارة أقل من  $600^\circ C$ ، مقارنةً مع الجملة الثنائية  $Co-Mn$  التي تشكلت فيها محاليل مشوهة عند أقل منة هذه الدرجة [12].

### الخلاصة conclusion.

بناءً على النتائج السابقة تم التوصل إلى التالي:

- تشكل محلول صلب بلوري على أساس أكسيد الكوبالت حتى النسبة  $40MnO_2-60Co_3O_4$  مول %، بسبب انحلال ثنائي أكسيد المنغنيز الابلوري في أكسيد الكوبالت، حيث يستمر طيف أكسيد الكوبالت حتى هذه النسبة.
- تشكل مركب بلوري جديد عند النسبة المولية المئوية  $60MnO_2-40Co_3O_4$  مول %، صيغته الكيميائية  $Co_6Mn_3O_{14}$ ، ينصهر عند الدرجة  $730^\circ C$ ، وهو ناتج عن تفاعل ثنائي أكسيد المنغنيز الابلوري  $MnO_2$  مع أكسيد الكوبالت البلوري  $Co_3O_4$ ، حيث تختفي بعض القمم المميزة لمركب أكسيد الكوبالت، وتظهر بعض القمم المميزة

لمركب أكسيد المنغنيز البلوري  $\beta$ - $MnO_2$ ، كما تظهر قمم جديدة أخرى، مما يدل على تشكّل بنية بلورية مختلفة عن المواد الأولية المستخدمة.

- تشكّل محلول صلب بلوري على أساس المركب البلوري  $Co_6Mn_3O_{14}$  ابتداءً من النسبة المولية المئوية  $75MnO_2$ - $25Co_3O_4$  مول%، ناتج عن انحلال ثنائي أكسيد المنغنيز اللابلوري في المركب البلوري الجديد  $Co_6Mn_3O_{14}$ ، حيث يستمر طيف المركب البلوري الجديد حتى هذه النسبة.

### التوصيات والمقترحات.

بناءً على النتائج التي تم التوصل إليها يوصي الباحثان ويقترحان ما يلي:

- تطبيق النسب المولية المئوية للعينات المحضرة في الجملة الثنائية  $Co_3O_4$   $(100-x)$   $MnO_2$  ضمن البطاريات والمكثفات بهدف تطويرها وزيادة استطاعتها، وذلك بسبب الخصائص الهامة التي تتمتع بها هذه المركبات، إلى جانب تشكّل مركب بلوري جديد له بنية مختلفة عن المواد الأولية المستخدمة، إضافة إلى أنّ أعلى درجة حرارة تم الوصول إليها للحصول على الأطوار الناتجة (المركب البلوري الجديد والمحاليل الصلبة البلورية) هي  $550^\circ C$ ، مما يتيح إمكانية تطبيقها بشكل أسهل، إلى جانب كونها صديقة للبيئة.

### قائمة المراجع.

- Cheng, F; Su, Y; Liang, J; Tao, Z; CHEN, J (2010).  $MnO_2$ - Based Nanostructures as Catalysts for Electrochemical Oxygen Reduction in Alkaline Media. CHEMISTRY OF MATERIALS. 22, 898–905.
- Huang, X; Lv, D; Yue, H; Attia, A; Yang, Y (2008). Controllable synthesis of  $\alpha$ - and  $\beta$ -  $MnO_2$ : cationic effect on hydrothermal crystallization. Nanotechnology. 19, 1–7.
- Zhaoa, B; Rui Ran; Wu, X; Weng, D (2016). Phase structures, morphologies, and NO catalytic oxidation activities of single- phase  $MnO_2$  catalysts. ScienceDirect. 514, 24–34.
- Wu, Yang; Fee, Jared; Tobin, Zachary; Shirazi- Amin, Alireza; Kerns, Peter; Dissanayake, Shanka; Mirich, Anne; Suib, Steven (2020). Amorphous Manganese Oxides: An Approach for Reversible Aqueous Zinc- Ion Batteries. ACS Applied Energy Materials. 3, 1627- 1633.
- Ling, Chin; Zhang, Ruigang (2017). Manganese Dioxide as Rechargeable Magnesium Battery Cathode. Frontiers in Energy Research. 5(30), 1- 10.
- Zhang, Wanhong; Zhai, Xiaoliang; Zhang, Yansong; Wei, Huijie; Ma, Junqing; Wang, Jing; Liang, Longlong; Liu, Yong; Wang, Guangxin; Ren, Fengzhang; Wei, Shizhong (2013). Hierarchical structure of  $Co_3O_4$  nanoparticles on Si nanowires array films for lithium- ion battery applications. ScienceDirect. 266, 300- 305.
- Frolov, T; Mishin, Y (2015). Phases, phase equilibria, and phase rules in low- dimensional systems. The journal of chemical physics. 143, 1–14.
- GUINIER, A (1994). X- Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies (Dover Books on Physics). United States: Dover Publications.

- Deeb, Mohamad; Saleh, Rasha (2018). **A study of the phase Equilibrium in the diagram system of manganese dioxide and sodium meta vanadate  $MnO_2-NaVO_3$** . Syria: Tishreen University.
- McLaren, Nik Reeves; Sharp, Joanne; Beltrán- Mir, Héctor; Rainforth, W. Mark; R.West, Anthony (2015). Spinel-rock salt transformation in  $LiCoMnO_4-\delta$ . The Royal Society Publishing. **472**, 1–20.
- Aukrust, Egll; Muan, Arnulf (1963). Phase Relations in System Cobalt Oxide–Manganese Oxide in Air. Journal of The American Ceramic Society. 511–512.
- Ishida, K; Nishizawa, T (1990). The Co- Mn (Cobalt- Manganese) System. Bulletin of Alloy Phase Diagrams. **11(2)**, 125–137.
- Wang, C. P; Liu, X. G; Ohnuma, L; Kainuma, R; Ishida, K (2007). Thermodynamic assessments of the Cu–Mn–X (X: Fe, Co) systems. Journal of Alloys and Compounds. **438**, 129- 141.
- Minakuchi, K; Umetsu, R. Y; Kobayashi, K; Nagasako, M; Kainuna, R (2015). phase equilibria, and magnetic properties of Heusler- type ordered phase in the Co- Mn- Ga ternary system. Journal of Alloys and Compounds. **15(6)**, 1–21.
- Zhang, Wanhong; Zhai, Xiaoliang; Zhang, Yansong; Wei, Huijie; Ma, Junqing; Wang, Jing; Liang, Longlong; Liu, Yong; Wang, Guangxin; Ren, Fengzhang; Wei, Shizhong (2020). Application of Manganese- Based Materials in Aqueous Rechargeable Zinc- Ion Batteries. Frontiers in Energy Research. **8(195)**, 1- 9.
- Chen, Liquan; Zomeren. Van, Agnes; Schoonman, Joop (1994). Amorphous  $MnO_2$  thin film cathode for rechargeable lithium batteries. Solid State Ionics. **67**, 203- 208.
- Wang, Fan; Wen, Zhaoyin; Shen, Chen; Wu, Xiangwei; Liu, Jianjun (2016). Synthesis of  $\alpha$ -  $MnO_2$  nanowires modified by  $Co_3O_4$  nanoparticles as a high- performance catalyst for rechargeable  $Li-O_2$  batteries. **18(926)**, 926- 931.
- Horr, El. Nahida; Guillemet- Fritsch, Sophie; Rousset, Abel; Bordeneuve, Helene; Tenailleau, Christophe (2014). Microstructure of single- phase cobalt and manganese oxide spinel  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ceramics. Journal of the European Ceramic Society. **34 (2)**, 317- 326.
- Golovkin, B, V; Bazuev, G. V (2010). Phase Equilibria in the System  $CaO-CoO-Co_2O_3-MnO-MnO_2$ . Russian Journal of General Chemistry. **80(2)**, 187- 792.
- Li, Huan- Huan; Li, Zi- Yao; Wu, Xing- Long; Zhang, Lin- Lin; Fan, Chao- Ying; Wang, Hai- Feng; Li, Xiao- Ying; Wang, Kang; Sun, Hai- Zhu; Zhang, Jing- Ping (2016). Shale- like  $Co_3O_4$  for high performance lithium/sodium ion batteries. Journal of Materials Chemistry. **1(3)**, 1- 8.
- Xu, Rui; Wang, Jiawei; Li, Qiuyu; Sun, Guoying; Wang, Enbo; Li, Siheng; Gi, Jianmin; Ju, Mingliang (2009). Porous cobalt oxide ( $Co_3O_4$ ) nanorods: Facile syntheses, optical property and application in lithium- ion batteries. ScienceDirect. **182**, 3177- 3182.

- Deeb, Mohamad; Saleh, Rasha (2017). Study of the phase Equilibrium in the diagram system  $MnO_2-NaVO_3$ . Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies. **39**(6), 125- 135.
- Deeb, Mohamad; Saleh, Hosam. Rasha (2021). Study of Electrical Properties of the Binary System  $MnO_2- NaVO_3$  at Different Frequencies. Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies. **43**(4), 111- 121.
- Kumar, Niraj; Sen, Arijit; Rajendran, Kumuthini; Rameshbabu, R; Ragupathi, Jeevani; Therese, Annal. Helen; Maiyalagan, T (2017). Morphology and phase tuning of a- and b-  $MnO_2$  nanocacti evolved at varying modes of acid count for their well- coordinated energy storage and visible- light- driven photocatalytic behavior. The Royal Society of Chemistry. **7**, 25041- 25053.