

Study of Electrical Properties of Cobalt Oxide-Doped Amorphous Manganese Dioxide at Different Frequencies

Dr. Mohamad Deeb*
Rasha Hosam Saleh**

(Received 24 / 8 / 2021. Accepted 21 / 6 /2022)

□ ABSTRACT □

Samples were prepared within the binary system $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ at different molar percentages depending on the ceramic method using amorphous manganese dioxide MnO_2 , and crystalline cobalt oxide Co_3O_4 , according to $(x)\text{MnO}_2\text{-(100-x)}\text{Co}_3\text{O}_4$, for the molar percentages ($x=5, 10, 25, 40, 60, 75, 80$) mole%. 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°C for 8 hours. The grinding and pressing operations were repeated by the same mechanism, with an increase in temperature of 25°C each time until reaching 550°C . After that the samples were sintered at 550°C for 15 hours. The electrical properties of the prepared samples were studied using LCR meter device, such as the specific electrical resistivity ρ , electrical capacitance C , the relative dielectric constant ϵ_r , and the loss tangent $\tan\delta$ within the frequency range (5Hz -1MHz). The results showed that the resistivity values of all prepared samples increased, and the higher value is $2.44 \times 10^{+06}$ ($\Omega\cdot\text{cm}$), in addition to the increase in the values of electrical capacitance, where the highest value is 74.5 pF, and the highest value of the relative dielectric constant is 198.79, and the highest value of the loss tangent is 2.56×10^{-1} , with the change in the molar percentage of amorphous manganese dioxide.

Keywords: amorphous manganese dioxide MnO_2 , crystalline cobalt oxide Co_3O_4 , specific electrical resistivity ρ , electrical capacitance C , relative dielectric constant ϵ_r , the loss tangent $\tan\delta$.

*Professor— Chemistry Department — Faculty of Sciences — Tishreen University — Lattakia — Syria.
Mohamad.deeb59@gmail.com

**PHD student — Chemistry Department — Faculty of Sciences — Tishreen University — Lattakia — Syria.
Rasha.sy653@gmail.com

دراسة الخصائص الكهربائية لأكسيد الكوبالت المشوب بثنائي أكسيد المنغنيز البلوري عند ترددات مختلفة

د. محمد ديب*

رشا حسام صالح**

(تاريخ الإيداع 24 / 8 / 2021. قُبِلَ للنشر في 21 / 6 / 2022)

□ ملخص □

حُضِرَت العينات ضمن الجملة الثنائية $MnO_2-Co_3O_4$ عند نسب مولية مئوية مختلفة اعتماداً على الطريقة السيراميكية، باستخدام ثنائي أكسيد المنغنيز البلوري MnO_2 ، وأكسيد الكوبالت البلوري Co_3O_4 ، وفق الصيغة التالية للجملة المدروسة $(100-x)Co_3O_4-xMnO_2$ ، من أجل النسب المولية المئوية ($x=5, 10, 25, 40, 60, 75, 80$) مول %، ثم حُضِرَت على شكل أقراص باستخدام مكبس هيدروليكي يدوي، وأُجريت عملية التسخين وفق برنامج حراري محدد، حيث تم تسخين العينات عند الدرجة 150 درجة مئوية لمدة 8 ساعات، وتمت إعادة الطحن والكبس بنفس الآلية مع زيادة درجة الحرارة 25 درجة مئوية في كل مرة حتى الوصول إلى الدرجة $550^\circ C$ ، ثم لُبِدَت العينات عند الدرجة $550^\circ C$ لمدة 15 ساعة، ودرست الخصائص الكهربائية للعينات المُحضرة بوساطة جهاز LCR meter، كالمقاومة الكهربائية النوعية ρ ، السعة الكهربائية C ، ثابت العزل النسبي ϵ_r ، وظل زاوية الفقد $\tan\delta$ ضمن مجال التردد (1MHz - 5Hz)، أظهرت النتائج ارتفاع قيم المقاومة النوعية وأعلى قيمة ($2.44 \times 10^{+06} \Omega.cm$)، إضافة إلى ازدياد قيم السعة الكهربائية حيث أن أعلى قيمة 74.5 pF، وأعلى قيمة لثابت العزل النسبي 198.79، وأعلى قيمة لظل زاوية الفقد 2.56×10^{-1} ، وذلك مع تغيير نسبة ثنائي أكسيد المنغنيز البلوري في العينات.

الكلمات المفتاحية: ثنائي أكسيد المنغنيز البلوري MnO_2 ، أكسيد الكوبالت البلوري Co_3O_4 ، المقاومة الكهربائية النوعية ρ ، السعة الكهربائية C ، ثابت العزل النسبي ϵ_r ، ظل زاوية الفقد $\tan\delta$.

* أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية. Mohamad.deeb59@gmail.com

** طالبة دكتوراه - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية. Rasha.sy653@gmail.com

مقدمة:

يُعد البحث عن المواد والمركبات الكيميائية التي تلعب الدور الأكبر في التطبيقات التقنية الحديثة أساس الدراسات العلمية والتوجهات البحثية الحالية، ويُعتبر ثنائي أكسيد المنغنيز اللابلوري MnO_2 من المركبات الهامة والعازلة كهربائياً، حيث يتميز بسعة كهربية واستطاعة عالية مما يساعد في تخزين الشحنة الكهربائية بشكل كبير ولمدة طويلة، ويمكن أن يعمل ك Cathode، لذلك يتم استخدامه في البطاريات القابلة لإعادة الشحن، ما يجعلها تتمتع بميزات هامة كارتفاع الكثافة الطاقية، والتكلفة المنخفضة، إضافة لأنها صديقة للبيئة [1]، كذلك يُعتبر أكسيد الكوبالت Co_3O_4 من المركبات الهامة كهربائياً خاصةً عند استخدامه في البطاريات، حيث يتميز باستطاعة عالية وكثافة مرتفعة، فضلاً عن خصائصه الكيميائية المستقرة [2]، لذلك يتم استخدامه في البطاريات القابلة لإعادة الشحن، مما يجعلها تتمتع بميزات هامة ويحسن من صفاتها [3].

يوجد ثنائي أكسيد المنغنيز MnO_2 بشكله البلوري واللابلوري، وعلى الرغم من أن أكاسيد المنغنيز البلورية لها أهمية كبيرة في الدراسات الكهربائية، فقد ركزت الكثير من الدراسات الحديثة على ثنائي أكسيد المنغنيز اللابلوري، حيث أن الصفات النوعية التي يتمتع بها كالبنية الطبقية والسعة الكهربية تساهم في الأداء العالي للبطاريات من حيث اختزان الشحنة الكهربائية [4]، وازداد الاهتمام به عند استخدامه في بطاريات أيون الزنك المائية القابلة لإعادة الشحن بسبب سلامتها المُحسنة والكثافة الطاقية الحجمية العالية لها، ويعتبر ثنائي أكسيد المنغنيز اللابلوري من مواد الالكتروودات الهامة جداً والواعدة، إضافة إلى السعة الكهربية المرتفعة، وهو من المواد غير السامة ومنخفضة الكلفة [5]. ودُرس تطبيقه أيضاً في عدة أنواع من البطاريات مثل بطارية أيون الصوديوم، باستخدام حيود الأشعة السينية XRD، المجهر الالكتروني الماسح SEM، المجهر الالكتروني النافذ TEM، وأطياف رامان، التي أكدت جميع نتائجها على أهميته الكبيرة [6]. تم استخدام أكسيد الكوبالت Co_3O_4 في العديد من التطبيقات، حيث أن الصفات التي يتمتع بها كالسعة الكهربية العالية والتكلفة المنخفضة تؤدي إلى الأداء المثالي في زيادة السعة واختزان الشحنة الكهربائية [7]، وعند استخدامه في بطاريات أيون ليثيوم/صوديوم عالية الأداء أدى إلى تحسين خصائصها بسبب سلامتها المُحسنة والكثافة الطاقية الحجمية العالية، والوصول إلى قدرة تخزين فائقة لها [8]، إضافة إلى قدرته على تحسين الخصائص الكهروكيميائية عند استخدامه كمادة Cathode لبطاريات أيون الليثيوم [9].

أهمية البحث وأهدافه:

يُعتبر هذا البحث من الأبحاث التي تأخذ حيزاً كبيراً في الدراسات العلمية الحالية، التي تركز على الذكاء الصناعي والتطور التكنولوجي خاصةً في مجال البطاريات والمكثفات الفائقة من أجل تحسين مواصفاتها، ويهدف البحث إلى دراسة الخصائص الكهربية للعينات المُحضرة ضمن الجملة الثنائية $MnO_2-Co_3O_4$ باعتبار أن هذه المواد ذات خصائص نوعية في المجالات الصناعية والتطبيقية المختلفة، إضافة إلى دراسة اختلاف هذه الخصائص وفق النسب المولية المئوية المُحضرة.

طرائق البحث ومواده:

1. **المواد المستخدمة**
 - ثنائي أكسيد المنغنيز البلوري $MnO_2 (s)$ بنقاوة 99%.
 - أكسيد الكوبالت البلوري $Co_3O_4 (s)$ بنقاوة 99%.
2. **الأدوات والأجهزة المستخدمة**
 - منخل يدوي، في مخبر فيزياء الجسم الصلب- كلية العلوم-جامعة تشرين.
 - ميزان حساس (0.0001)، في مخبر كيمياء الصناعات اللاعضوية- كلية العلوم-جامعة تشرين.
 - هاون من العقيق، في مخبر فيزياء الجسم الصلب- كلية العلوم-جامعة تشرين.
 - مكبس هيدروليكي يدوي استطاعة 3 ton/cm^2 ، في مخبر كيمياء الصناعات اللاعضوية- كلية العلوم-جامعة تشرين.
 - فرن ترميد (Carbolite, BAMFORD, SHEFFIELD, ENGLAND, S30 2 AU)، في مخبر كيمياء الصناعات اللاعضوية- كلية العلوم-جامعة تشرين.
 - بياكوليس رقمي، في مخبر فيزياء الجسم الصلب- كلية العلوم-جامعة تشرين.
 - LCR meter (PM 6306) في قسم الفيزياء- المعهد العالي للبحوث التطبيقية والتكنولوجيا في دمشق.

3. تحضير العينات

- اعتماداً على الطريقة السيراميكية في المحاليل الصلبة، حُضرت العينات ابتداءً من مساحيق المواد الأولية، MnO_2 بالشكل البلوري، و Co_3O_4 بالشكل البلوري، ضمن الجملة الثنائية $Co_3O_4 - (100-x) MnO_2$ [10]، حيث حُسبت أوزان المواد المستخدمة من أجل النسب المولية المئوية التالية ($5=x$ ، 10، 25، 40، 60، 75، 80)، كما يلي:
- نُخلت المواد باستخدام منخل يدوي للحصول على الحجم نفسه من الحبيبات.
 - اعتماداً على الأوزان الجزيئية للمواد المستخدمة ووزنت المواد الأولية وفق الصيغة $Co_3O_4 - (100-x) MnO_2$ بتابعية النسب المولية ($5=x$ ، 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 من أجل 1 gr

x	composition	unit wt	
		MnO_2	Co_3O_4
5	5 % MnO_2 + 95% Co_3O_4	0.0186	0.9814

ثم حُضرت العينات وفق الخطوات التالية:

- أُجريت عمليتي الطحن والخلط 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 $150^\circ C$ 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 $550^\circ C$ ، ثم بُدئت عند الدرجة $550^\circ C$ لمدة 15 ساعة. ثم تمّ قياس القطر والسماكة بوساطة بياكوليس رقمي، ودرست الخصائص الكهربائية للعينات المحضرة ضمن مجال التردد (1MHz- 5Hz)، باستخدام جهاز LCR.

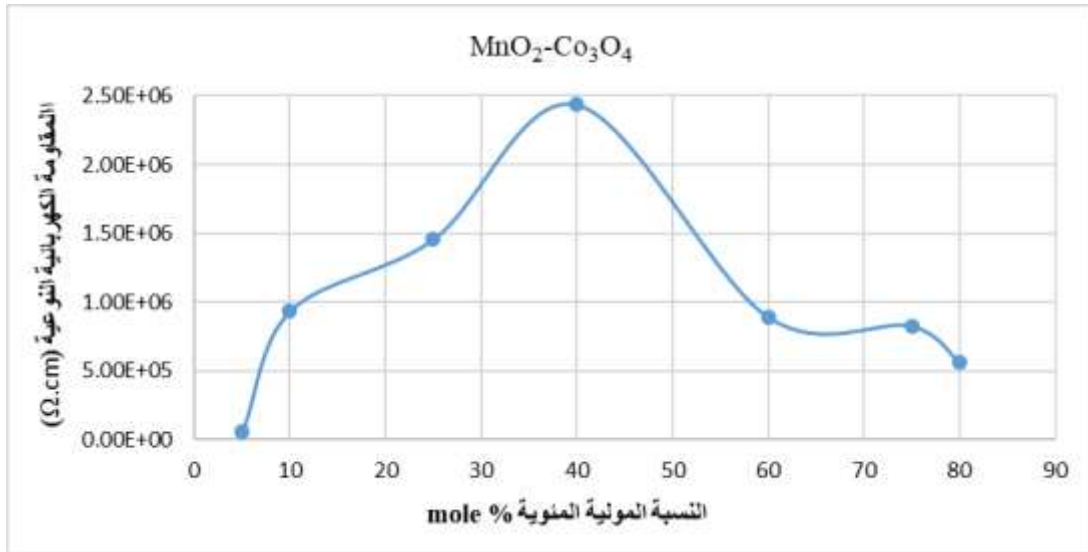
4. دراسة العينات

دُرست العينات المُحضَرة بوساطة جهاز LCR meter (PM 6306)، قطر لبوس المكثفة 1 cm.

النتائج والمناقشة:

1. تأثير النسبة المولية لـ MnO_2 على المقاومة الكهربائية النوعية ρ :

دُرست المقاومة الكهربائية النوعية ($\Omega.cm$) للعينات المُحضَرة وفق الجملة الثنائية $MnO_2-(100-x)Co_3O_4$ (ضمن مجال التردد (1MHz -5Hz)، وقطر لبوس المكثفة 1cm، باستخدام العلاقة $\rho = R \frac{A}{d}$ ، حيث R: المقاومة الكهربائية (Ω)، A: مساحة سطح القرص (cm^2)، d: سماكة القرص (cm) [11]، وبيّنت النتائج ارتفاع قيم المقاومة الكهربائية النوعية حيث تزداد بشكل تدريجي مع زيادة نسبة MnO_2 في العينات عند النسب المولية المئوية (x=5، 10، 25، 40)، وذلك بسبب تغير البنية البلورية في هذا المجال حيث ينحل ثنائي أكسيد المنغنيز البللوري ويتشكل محلول صلب بلوري على أساس أكسيد الكوبالت، ثم تتخفّض قيم المقاومة النوعية مع ازدياد نسبة ثنائي أكسيد المنغنيز البللوري عند النسب المولية المئوية (x=60، 75، 80)، مما يدلّ على تشكل بنية بلورية مختلفة، حيث دُرست بوساطة جهاز XRD وفق مخطط توازنات الأطوار للجملة الثنائية $MnO_2-Co_3O_4$ [12]، وأعلى قيمة للمقاومة النوعية هي ($\Omega.cm$) $2.44 \times 10^{+06}$ عند النسبة المولية المئوية (x=40)، كما هو موضّح في الشكل (1):



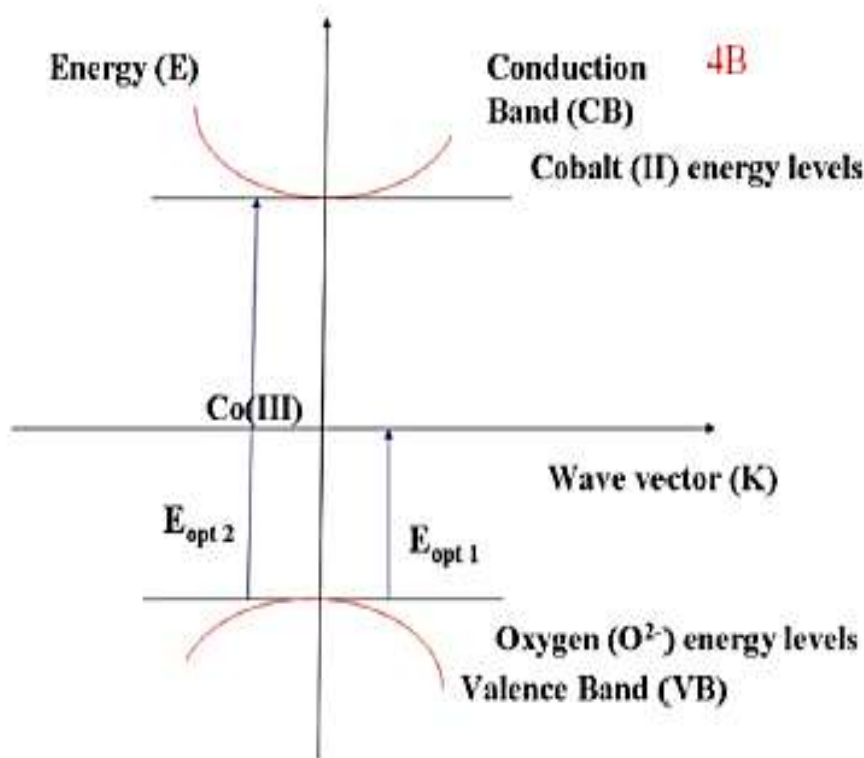
الشكل (1): تغيرات المقاومة الكهربائية النوعية ρ بتابعة النسبة المولية لـ MnO_2

يُظهر الشكل (1) ارتفاع قيمة المقاومة الكهربائية النوعية بشكل كبير عند النسبة المولية المئوية $40MnO_2-60Co_3O_4$ ، ممّا يشير إلى أنّ الفاصل الطّاقّي energy band ما بين قطاع الناقلية وقطاع التكافؤ للأكسيدين مرتفع عند هذه النسبة.

تبلغ قيمة الفاصل الطّاقّي لثنائي أكسيد المنغنيز النقي 1.3 eV [13]، وقيمة الفاصل الطّاقّي لأكسيد الكوبالت النقي 2.28 eV [14]، وعند حساب قيمة الفاصل الطّاقّي لكل من الأكسيدين عند هذه النسبة المولية المئوية نجد:

$$(40\%MnO_2 \times 1.3) + (60\%Co_3O_4 \times 2.28) = 1.888 \text{ eV}$$

يوضح الشكل (2) المسافة الفاصلة ما بين قطاع الناقلية وقطاع التكافؤ لأكسيد الكوبالت [14]:



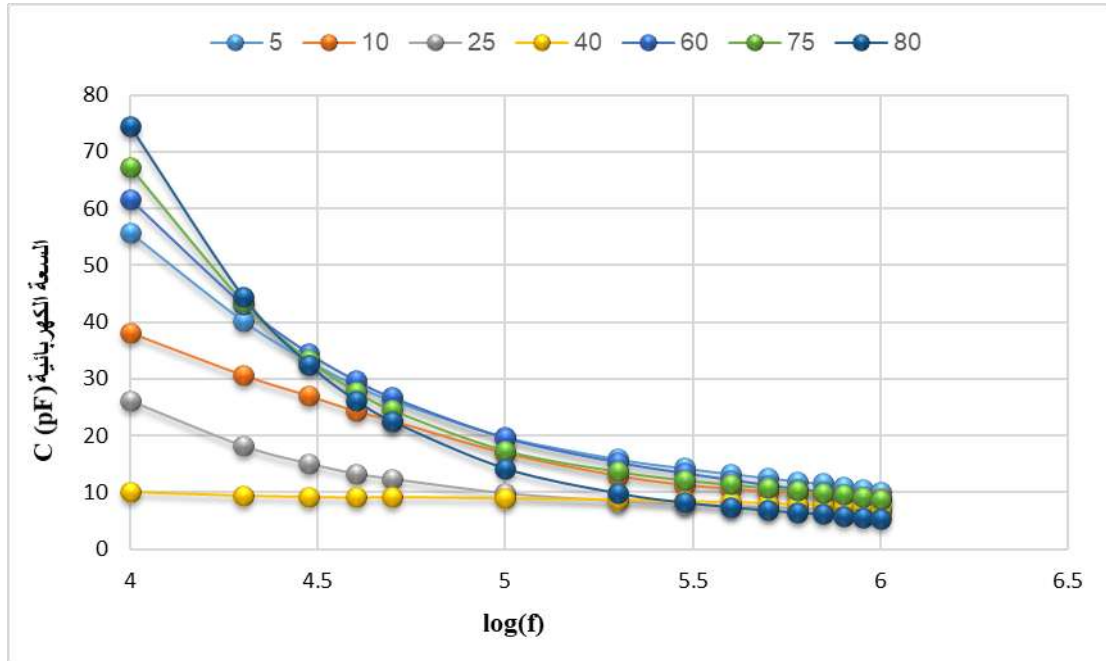
الشكل (2): المسافة الفاصلة ما بين قطاع الناقلية وقطاع التكافؤ لأكسيد الكوبالت

2. تأثير التردد f على السعة الكهربائية C :

دُرست تغيرات السعة الكهربائية C للعينات المُحضّرة بوحدة بيكوفاراد pF وفق الجملة $(100-x) \text{Co}_3\text{O}_4 - x \text{MnO}_2$ بتابعية التردد f ، أظهرت نتائج الدراسة أن قيم السعة الكهربائية تتناقص مع زيادة التردد، وتزداد قيم السعة الكهربائية مع تغيير نسبة ثنائي أكسيد المنغنيز البللوري في العينات وفق $C(x=5) > C(x=10) > C(x=25) > C(x=40)$ مما يدلّ على أنّ زيادة النسبة المولية من ثنائي أكسيد المنغنيز ساهمت في خفض قيم السعة الكهربائية مع زيادة التردد بسبب انحلال ثنائي أكسيد المنغنيز في أكسيد الكوبالت وتغيير البنية البلورية، حيث تتراوح قيم السعة الكهربائية عند هذه النسب المولية المئوية ضمن المجال $(10.1 - 55.7) \text{ pF}$ ، وتكون قيم السعة الكهربائية الأكبر في هذا المجال للعينات التي يزداد فيها تركيز أكسيد الكوبالت Co_3O_4 . ثمّ تزداد بعدها قيم السعة بشكل كبير مع ازدياد نسبة ثنائي أكسيد المنغنيز البللوري MnO_2 في العينات المُحضّرة وفق $C(x=80) > C(x=75) > C(x=60)$ ، مما يدلّ على اختلاف البنية البلورية، كما تساهم البنية الطبقيّة لثنائي أكسيد المنغنيز في هذه الزيادة، وأكبر قيمة للسعة الكهربائية 74.5 pF عند التردد $f=1.00 \times 10^{+04} \text{ Hz}$ للنسبة المولية المئوية $(80=x)$.

$C(x=5) >$	$C(x=10) >$	$C(x=25) >$	$C(x=40)$	$< C(x=60)$	$< C(x=75)$	$< C(x=80)$
←				→		
ازدياد السعة				ازدياد السعة		

يوضح الشكل (3) تغيرات قيم السعة الكهربائية C للعينات المُحضَّرة عند النسب المولية المثوية (5=x، 10، 25، 40، 60، 75، 80).



الشكل (3): تغيرات السعة الكهربائية C بتابعية التردد f

3. تأثير التردد f على ثابت العزل الكهربائي النسبي ϵ_r :

تُعطى سعة القرص العازل المُحضَّر في الجملة الثنائية المدروسة $(100-x)\text{Co}_3\text{O}_4 - x\text{MnO}_2$ بالعلاقة:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (1)$$

ونحصل من هذه العلاقة على ثابت العزل الكهربائي النسبي

عندما تقدر السعة بوحدة pF والأبعاد الهندسية للقرص تُقدَّر بوحدة cm نجد [15]:

$$\epsilon_r = 11.3 C \frac{d}{A} \quad (2)$$

بيّنت النتائج أنّ قيم ثابت العزل الكهربائي النسبي تتناقص مع زيادة التردد، وتزداد قيم ثابت العزل الكهربائي النسبي ϵ_r

مع تغيّر نسبة ثنائي أكسيد المنغنيز اللابلوري في العينات المُحضَّرة وفق:

$$\epsilon_r(x=5) > \epsilon_r(x=10) > \epsilon_r(x=25) > \epsilon_r(x=40)$$

مما يدلّ على أنّ زيادة النسبة المولية من ثنائي أكسيد المنغنيز ساهمت في خفض قيم ثابت العزل الكهربائي النسبي

مع زيادة التردد بسبب اختلاف البنية البلورية، حيث تتراوح قيم ثابت العزل النسبي ϵ_r عند هذه النسب المولية المثوية

ضمن المجال (20.54 – 125.63)، وتكون قيم ϵ_r الأكبر في هذا المجال للعينات التي يزداد فيها تركيز أكسيد

الكوبالت Co_3O_4 ، لتزداد بعدها قيم ثابت العزل بشكل كبير مع ازدياد نسبة ثنائي أكسيد المنغنيز اللابلوري MnO_2

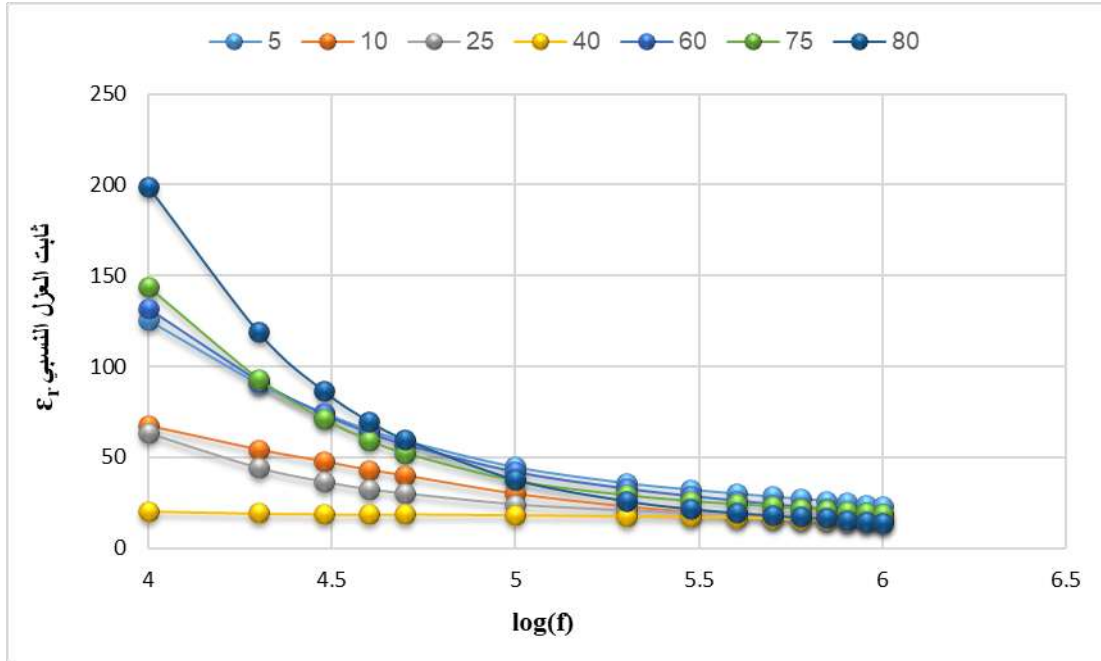
في العينات وفق:

$$\epsilon_r(x=80) > \epsilon_r(x=75) > \epsilon_r(x=60)$$

حيث أنّ أكبر قيمة لثابت العزل 198.79 عند التردد $f = 1.00 \times 10^{+04}$ H للنسبة المولية المثوية (80=x).

$\epsilon_r (x=5) >$	$\epsilon_r (x=10) >$	$\epsilon_r (x=25) >$	$\epsilon_r (x=40)$	$< \epsilon_r (x=60)$	$< \epsilon_r (x=75)$	$< \epsilon_r (x=80)$
← ازيداد ثابت العزل النسبي				→ ازيداد ثابت العزل النسبي		

يوضح الشكل (4) تغيرات قيم ثابت العزل الكهربائي النسبي ϵ_r للعينات المحضرة، عند النسب المولية المئوية ($x=5, 10, 25, 40, 60, 75, 80$).



الشكل (4): تغيرات ثابت العزل الكهربائي النسبي ϵ_r بتابعية التردد f

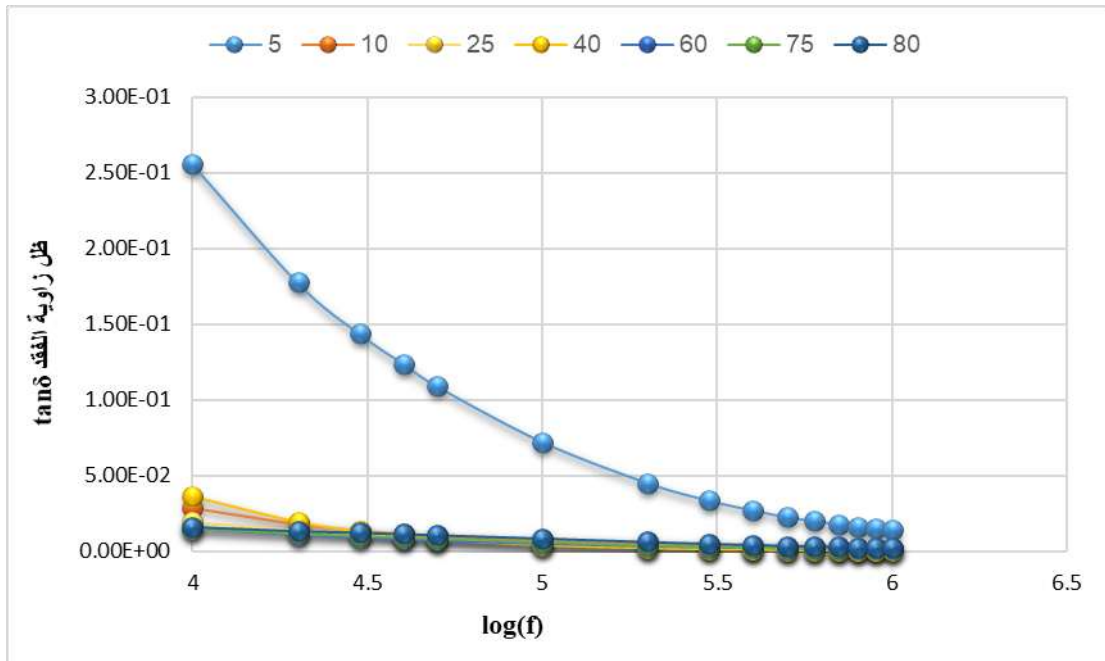
4. تأثير التردد f على ظل زاوية الفقد $\tan\delta$:

تُعبّر $\tan\delta$ عن مقدار الطاقة المبددة في المادة العازلة، فمن أجل قيم صغيرة لظل زاوية الفقد تكون المادة جيدة العزل، ومن أجل قيم كبيرة تكون الطاقة المبددة كبيرة في المادة العازلة.

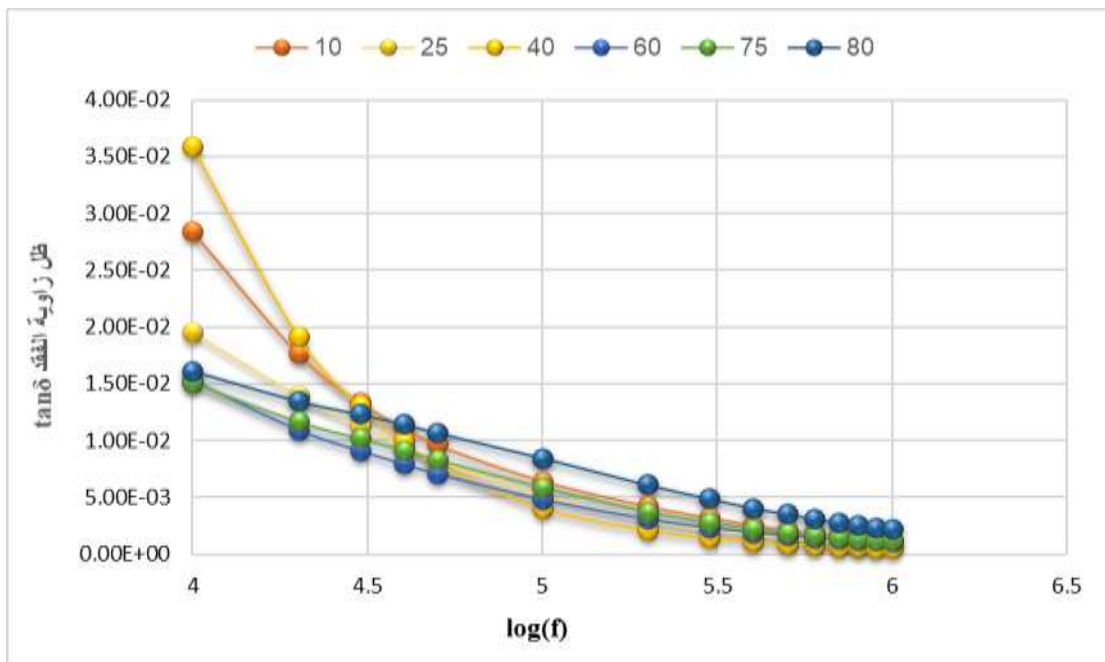
دُرست تغيرات ظل زاوية الفقد $\tan\delta$ للنسب المحضرة في الجملة الثنائية $(x)\text{MnO}_2 - (100-x)\text{Co}_3\text{O}_4$ بتابعية التردد f وفق العلاقة $\tan\delta = 1/(\rho \cdot \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r)$ ، حيث $\omega = 2\pi f$ ، ω : التردد الزاوي (rad/sec)، f : التردد (Hz) [16]. أظهرت النتائج أنّ قيم ظل زاوية الفقد تنخفض مع زيادة التردد بسبب تغير البنية البلورية، وتتراوح القيم للنسب المولية المئوية ($x=5, 10, 25, 40, 60, 75, 80$) ضمن المجال $(1.53 \times 10^{-2} - 3.59 \times 10^{-2})$ ، حيث أنّ أخفض قيمة لظل زاوية الفقد 1.53×10^{-2} ، عند التردد $f = 1.00 \times 10^{+04}$ Hz من أجل النسبة المولية المئوية ($x=60$)، كما هو موضح في الشكل (5).

ثمّ تزداد قيمة ظل زاوية الفقد بشكل كبير حيث أنّ أعلى قيمة 2.56×10^{-1} ، عند التردد $f = 1.00 \times 10^{+04}$ Hz من أجل النسبة المولية المئوية ($x=5$) التي توافق أخفض قيمة للمقاومة الكهربائية النوعية، كما هو موضح في الشكل (6)،

وتتغير قيم ظل زاوية الفقد مع تغير نسبة ثنائي أكسيد المنغنيز اللابلوري في العينات وفق $\tan\delta(x=60) > \tan\delta(x=5) > \tan\delta(x=40) > \tan\delta(x=80) > \tan\delta(x=25) > \tan\delta(x=75) > \tan\delta(x=10) >$



الشكل (5): تغيرات ظل زاوية الفقد $\tan\delta$ بتابعة التردد f



الشكل (6): تغيرات ظل زاوية الفقد $\tan\delta$ بتابعة التردد f

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

- ارتفاع قيمة المقاومة الكهربائية النوعية ρ بشكل تدريجي مع زيادة نسبة MnO_2 في العينات عند النسب المولية المئوية ($x=5, 10, 25, 40$)، بسبب تغير البنية البلورية في هذا المجال حيث ينحل ثنائي أكسيد المنغنيز اللابلوري ويتشكل محلول صلب بلوري على أساس أكسيد الكوبالت، وأعلى قيمة تقع ضمن المجال $x = [25-40]$ مول %، ثم انخفاض قيمة المقاومة النوعية مع ازدياد نسبة ثنائي أكسيد المنغنيز عند النسب المولية المئوية ($x=60, 75, 80$)، مما يدل على تشكّل بنية بلورية مختلفة.
- ازدياد قيمة السعة الكهربائية C مع تغيّر نسبة ثنائي أكسيد المنغنيز اللابلوري MnO_2 في العينات المحضّرة وفق $C(x=40) > C(x=25) > C(x=10) > C(x=5)$ حيث تكون قيم السعة الكهربائية الأكبر في هذا المجال للعينات التي يزداد فيها تركيز أكسيد الكوبالت Co_3O_4 ، مما يدل على أنّ زيادة النسبة المولية من ثنائي أكسيد المنغنيز ساهمت في خفض قيم السعة الكهربائية بسبب انحلال ثنائي أكسيد المنغنيز وتغير البنية البلورية، ثم تزداد بعدها قيم السعة بشكل كبير مع ازدياد نسبة ثنائي أكسيد المنغنيز اللابلوري MnO_2 في العينات المحضّرة وفق $C(x=80) > C(x=60) > C(x=75)$ ، مما يدل على اختلاف البنية البلورية، كما تساهم البنية الطبقيّة لثنائي أكسيد المنغنيز في هذه الزيادة.
- ازدياد قيمة ثابت العزل الكهربائي النسبي ϵ_r مع تغيّر نسبة ثنائي أكسيد المنغنيز اللابلوري في العينات المحضّرة وفق $\epsilon_r(x=40) > \epsilon_r(x=25) > \epsilon_r(x=10) > \epsilon_r(x=5)$ ، مما يدل على أنّ زيادة النسبة المولية من ثنائي أكسيد المنغنيز ساهمت في خفض قيم ثابت العزل النسبي بسبب انحلال ثنائي أكسيد المنغنيز وتغير البنية البلورية، حيث تكون قيم ϵ_r الأكبر في هذا المجال للعينات التي يزداد فيها تركيز أكسيد الكوبالت Co_3O_4 ، لتزداد بعدها قيم ثابت العزل بشكل كبير مع ازدياد نسبة ثنائي أكسيد المنغنيز اللابلوري MnO_2 في العينات وفق $\epsilon_r(x=60) > \epsilon_r(x=80) > \epsilon_r(x=75)$.
- أخفض قيمة لظل زاوية الفقد 1.53×10^{-2} ، عند النسبة المولية المئوية ($x=60$)، وأعلى قيمة لظل زاوية الفقد هي 2.56×10^{-1} ، عند النسبة المولية المئوية ($x=5$)، حيث تتغيّر قيم ظل زاوية الفقد مع تغيّر نسبة ثنائي أكسيد المنغنيز اللابلوري في العينات وفق $\tan\delta(x=60) > \tan\delta(x=10) > \tan\delta(x=75) > \tan\delta(x=25) > \tan\delta(x=80) > \tan\delta(x=5)$.

التوصيات:

تطبيق النسب المولية المئوية للعينات المحضّرة في الجملة الثنائية Co_3O_4 - MnO_2 (x) ضمن البطاريات بهدف تطويرها وزيادة استطاعتها، وذلك بسبب القيم المرتفعة التي تم الحصول عليها للمقاومة الكهربائية النوعية، السعة الكهربائية، ثابت العزل الكهربائي النسبي، وظل الفقد.

References:

- [1]. Cai, Yi; Chua, Rodney; Huang, Shaozhan; Ren, Hao; Srinivasan, Madhavi (2020). *Amorphous manganese dioxide with the enhanced pseudocapacitive performance for aqueous rechargeable zinc-ion battery*. ScienceDirect. **396**, 1-8.
- [2]. Shi, Yuxin; Pan, Xiaofan; Li, Bing; Zhao, Mingming; Pang, Huan (2018). ***Co₃O₄ and its composites for high-performance Li-ion batteries***. China: Chemical Engineering Journal.

- [3]. Zhang, Zhigang; Gao, Lianlian; Dong, Yanfeng; Zhao, Jinping; Wu, Zhongshuai (2018). *Embedding Co_3O_4 nanoparticles into graphene nanoscrolls as anode for lithium ion batteries with superior capacity and outstanding cycling stability*. ScienceDirect. 1-6.
- [4]. 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.
- [5]. 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.
- [6]. Zhou, Yirong; Chen, Tong; Zhang, Junxi; Liu, Yao; Ren, Ping (2017). *Amorphous MnO_2 as Cathode Material for Sodium-ion Batteries*. Chin. J. Chem. **XX**, 1-X.
- [7]. Wan, Fang; Zhang, Linlin; Dai, Xi; Wang, Xinyu; Niu, Zhiqiang; Chen, Jun (2013). *Hierarchical structure of Co_3O_4 nanoparticles on Si nanowires array films for lithium-ion battery applications*. ScienceDirect. **266**, 300-305.
- [8]. 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 A. **00**, 1-8.
- [9]. Xu, Rui; Wang, Jiawei; Li, Qiuyu; Sun, Guoying; Wang, Enbo; Li, Siheng; Gu, Jianmin; Ju, Mingliang (2009). *Porousoxaldehyde (Co_3O_4) nanorods: Facilesyntheses, opticalpropertyand application inlithium-ionbatteries*. ScienceDirect. **182**, 3177-3182.
- [10]. Deeb, Mohamad; Saleh, Hosam. 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.
- [11]. 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.
- [12]. Deeb, Ali. Mohammad; Saleh, Hosam. Rasha (2022). *Study the phases equilibrium of the binary system $MnO_2-Co_3O_4$* . Arab Journal of Sciences & Research Publishing. **6**(2), 111-121.
- [13]. Cockayne, Eric; Li, Lan (2019). *First-Principles Studies of the Atomic, Electronic, and Magnetic Structure of α - MnO_2 (Cryptomelane)*. National Institute of Standards and Technology. 1-11.
- [14]. Pal, Jagriti; Chauhan, Pratima (2010). *Study of physical properties of cobalt oxide (Co_3O_4) nanocrystals*. ScienceDirect. **61**, 575-579
- [15]. Alaraj, Bader; Abbas, Mofeed; ALshakh, Ruba (2020). *Study in Relative Permittivity of Metals*. Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies. **42**(4), 117-126.
- [16]. Alaraj, Bader; Mohammad, Lwae; Mohammad, Mohammad (2016). *Study the electrical properties of tin-doped barium titanate ceramics*. Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies. **38**(6), 127-141.