

## دراسة توازنات الأطوار في الجملة الثنائية



\* الدكتور محمد ديب

\*\* رشا حسام صالح

### ملخص

حُضرت العينات ضمن الجملة الثنائية  $\text{NaVO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$  عند نسب مولية مئوية مختلفة اعتماداً على الطريقة السيراميكية، باستخدام المركبات الأولية ميتا فانادات الصوديوم  $\text{NaVO}_3$ ، وأكسيد الكوبالت  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ، وفق الصيغة الآتية للجملة المدروسة  $(x)\text{NaVO}_3\text{-(100-x)}\text{Co}_3\text{O}_4$ ، من أجل النسب المولية المئوية (5=x، 10، 25، 40، 60، 75، 80) مول %، ثم حُضرت على شكل أقراص باستخدام مكبس هيدروليكي يدوي، وأجريت عملية التسخين وفق برنامج حراري محدد، حيث تم تسخين العينات عند الدرجة  $150^\circ\text{C}$  لمدة 8 ساعات، وتمت إعادة عمليات الطحن والكبس بنفس الآلية مع زيادة درجة الحرارة 25 درجة مئوية في كل مرة حتى الوصول إلى الدرجة  $550^\circ\text{C}$ ، ثم لُبدت العينات عند الدرجة  $550^\circ\text{C}$  لمدة 15 ساعة، ودُرست العينات المُحضرة بوساطة جهاز انعراج الأشعة السينية XRD، وجهاز تحديد درجة حرارة الانصهار MP.CWF1200، وتمت مقارنة الأطياف الناتجة للعينات مع أطياف المواد الأولية المُستخدمة، والبارامترات الخاصة بها، حيث أظهرت النتائج تشكُّل محلول صلب بلوري على أساس مركب أكسيد الكوبالت حتى النسبة المولية المئوية  $60\text{NaVO}_3\text{-}40\text{Co}_3\text{O}_4$  مول %، وتشكُّل مركب بلوري جديد له الصيغة الكيميائية  $\text{Co}_6\text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_{14}$  عند النسبة المولية المئوية  $75\text{NaVO}_3\text{-}25\text{Co}_3\text{O}_4$  مول %، وتشكُّل محلول صلب بلوري على أساس المركب

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

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

البلوري الجديد  $\text{Co}_6\text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_{14}$  ابتداءً من النسبة الموليّة المئويّة  $80\text{NaVO}_3\text{-}20\text{Co}_3\text{O}_4$  مول %، وُحدّدت درجات حرارة انصهار العينات ثمّ رُسم المخطط الطّوري للجملّة المدروسة.

**الكلمات المفتاحية:** ميتا فانادات الصوديوم  $\text{NaVO}_3$ ، أكسيد الكوبالت  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ، مخطط توازنات الأطوار  $\text{NaVO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ ، انعراج الأشعة السينية XRD، درجة حرارة الانصهار.

## Study the phases equilibrium of the binary system $\text{NaVO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$

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

### Abstract

Samples were prepared within the  $\text{NaVO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$  binary system at different molar percentages depending on the ceramic method using crystalline sodium meta vanadate  $\text{NaVO}_3$ , and crystalline cobalt oxide  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , according to  $(x)\text{NaVO}_3\text{-(100-x)}\text{Co}_3\text{O}_4$ , 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  $150^\circ\text{C}$  for 8 hours. The grinding and pressing operations were repeated by the same mechanism, with an increase in temperature of  $25^\circ\text{C}$  each time until reaching  $550^\circ\text{C}$ . After that the samples were sintered at  $550^\circ\text{C}$  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 that are used, and their parameters. Where the results showed a formation of a crystalline solid solution on the basis of cobalt oxide up to the molar percentage of  $60\text{NaVO}_3\text{-}40\text{Co}_3\text{O}_4$  mole%, and a formation of a new crystalline compound with the chemical formula  $\text{Co}_3\text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_{13}$  at the molar percentage of  $75\text{NaVO}_3\text{-}25\text{Co}_3\text{O}_4$  mole%, and a formation of a crystalline solid solution on the basis of the new crystalline compound  $\text{Co}_3\text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_{13}$  which starts at the molar percentage  $80\text{NaVO}_3\text{-}20\text{Co}_3\text{O}_4$  mole%. The melting temperatures of the samples were determined, then the phase diagram of the studied system was drawn.

**Key words:** sodium meta vanadate  $\text{NaVO}_3$ , cobalt oxide  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , phases equilibrium diagram  $\text{NaVO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ , X-rays diffraction, melting point determination.

\*Prof. Dr – Chemistry Department – Faculty of Sciences – Tishreen University – Lattakia – Syria.

\*\*PhD Student – Chemistry Department – Faculty of Sciences – Tishreen University – Lattakia – Syria.

مقدمة:

يُعدّ البحث عن المواد والمركبات الكيميائية التي تلعب الدور الأكبر في التطبيقات التقنية الحديثة أساس الدراسات العلمية والتوجهات البحثية الحالية، ويُعتبر مركب ميتا فانادات الصوديوم  $\text{NaVO}_3$  من المركبات الكيميائية الهامة وله أشكال بلورية تأصلية مختلفة هي  $\alpha\text{-NaVO}_3$ ،  $\beta\text{-NaVO}_3$ ، وينصهر عند درجة الحرارة  $630^\circ\text{C}$  [1، 2]. كذلك فإن ميتا فانادات الصوديوم له أهمية كبيرة في العزل الكهربائي [3، 4]، حيث يُستخدم ككاثود في البطاريات كبطارية أيون الصوديوم التي يمكن فيها الحفاظ على الشحنة لمدة طويلة وتعويض نقل الشحنة أثناء الشحن والتفريغ بسبب السلوك الفريد الذي يُبديه ميتا فانادات الصوديوم  $\text{NaVO}_3$  [5].

كذلك يُعتبر أكسيد الكوبالت  $\text{Co}_3\text{O}_4$  من المركبات الهامة كهربائياً خاصةً عند استخدامه في البطاريات، حيث يتميز باستطاعة عالية وكثافة مرتفعة، فضلاً عن خصائصه الكيميائية المستقرة [6]، لذلك يتم استخدامه في البطاريات القابلة لإعادة الشحن، ما يجعلها تتمتع بميزات هامة ويحسن من صفاتها، وهو ينصهر عند الدرجة  $895^\circ\text{C}$  [7].

كما تمّ استخدام ميتا فانادات الصوديوم  $\text{NaVO}_3$  في العديد من أنواع البطاريات، الذي أظهر تحسّن صفاتها وأدائها [8]، حيث أنه يزيد قدرة البطاريات على تخزين الطاقة مما يُطيل عمرها، ويساعد في زيادة قابلية الانعكاس وتعزيز الأداء الكهروكيميائي لها [9].

أيضاً تمّ استخدام أكسيد الكوبالت  $\text{Co}_3\text{O}_4$  في العديد من التطبيقات التي بيّنت أهميته الكبيرة حيث أنّ الصفات التي يتمتع بها كالسعة الكهربائية العالية تؤدي إلى الأداء المثالي في زيادة السعة واختزان الشحنة الكهربائية [10]، وعند استخدامه في بطاريات أيون ليثيوم/صوديوم عالية الأداء أدى إلى تحسين خصائصها بسبب سلامتها المُحسّنة والتكلفة المنخفضة والكثافة الطاقية الحجمية العالية، والوصول إلى قدرة تخزين فائقة لها

[11]، إضافة إلى قدرته على تحسين الخصائص الكهروكيميائية عند استخدامه كمواد كاثود لبطاريات أيون الليثيوم، [12].

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 الجملة.

تمّ الاعتماد في هذه الدراسة على قاعدة توازن الأطوار في الجمل الثنائية، التي تُعطى بالعلاقة التالية [13]:

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

- F: عدد درجات الحرية
- $\Phi$ : عدد الأطوار البلورية
- K: عدد المركبات
- n: الشروط الخارجية من ضغط ودرجة حرارة (T, P).

#### أهمية البحث وأهدافه:

يُعتبر هذا البحث من الأبحاث التي تأخذ حيزاً كبيراً في الدراسات العلمية الحالية، التي تركز على الذكاء الصناعي والتطور التكنولوجي، خاصة وأنّ المركبات المُستخدمة تتمتع بمواصفات هامة ونوعية، ويهدف البحث إلى دراسة تشكّل الأطوار البلورية في الجملة

الثنائية  $\text{NaVO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$  عند نسب مولية مئويّة مختلفة ودرجات حرارة متباينة، ورسم مخطط توازنات الأطوار لها.

### المواد وطرق البحث:

#### 1. المواد المستخدمة

- ميتا فانادات الصوديوم  $\text{NaVO}_3$  (S) بنقاوة 99%.
- أكسيد الكوبالت  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (S) بنقاوة 99%.

#### 2. الأدوات والأجهزة المستخدمة

- منخل يدوي
- ميزان حساس (0.0001 gr)
- 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 باستخدام الأشعة الصادرة عن معدن النحاس
- $[\lambda \text{ K}\alpha_1] = 1.54060^\circ \text{A}$
- جهاز قياس درجة الانصهار MP.CWF 1200

#### 3. تحضير العينات

اعتماداً على الطريقة السيراميكية [14]، حُضرت العينات ابتداءً من مساحيق المواد الأولية ميتا فانادات الصوديوم  $\text{NaVO}_3$  بالشكل البلوري، وأكسيد الكوبالت  $\text{Co}_3\text{O}_4$

بالشكل البلوري، ضمن الصيغة التالية للجملة الثنائية  $(x)\text{NaVO}_3-(100-x)\text{Co}_3\text{O}_4$ ، حيث حُسبت أوزان المواد المُستخدمة من أجل النسب المولية المئوية التالية ( $x=5, 10, 25, 40, 60, 75, 80$ ) مول %، كما يلي:

- نخلت المواد باستخدام منخل يدوي للحصول على الحجم نفسه من الحبيبات.
- اعتماداً على الأوزان الجزيئية للمواد المُستخدمة وُزنت المواد الأولية وفق الصيغة التالية للجملة  $(x)\text{NaVO}_3-(100-x)\text{Co}_3\text{O}_4$  بتابعية النسب المولية المئوية ( $x=5, 10, 25, 40, 60, 75, 80$ )، كما هو موضح في الجدول (1):

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

x	composition	unit wt	
		NaVO <sub>3</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
5	5 % NaVO <sub>3</sub> + 95% Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0260	0.9740

ثم حُضرت العينات وفق الخطوات التالية:

- أُجريت عمليتي الخلط والطحن اليدوي بشكل جيد ضمن هاون من العقيق لمدة (7-8) ساعة لكل عينة، فكلما ازدادت عمليتي الخلط والطحن يزداد التجانس.
- حُضرت العينات على شكل أقراص بوساطة مكبس هيدروليكي يدوي.
- سُخنت العينات في المجفف 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 مئوية في كل مرة حتى الوصول إلى الدرجة  $550^\circ\text{C}$ ، وذلك لأن التفاعلات في الحالة الصلبة تعتمد على مبدأ الانتشار لذلك تمّ التسخين والطحن كل 25 درجة لضمان حدوث التفاعل والتجانس في كامل العينة، ثم لُبّدت العينات عند الدرجة  $550^\circ\text{C}$  لمدة 15 ساعة.
- طُحنت العينات بشكل جيد جداً.

#### 4. دراسة العينات

دُرست العينات المُحضّرة بوساطة:

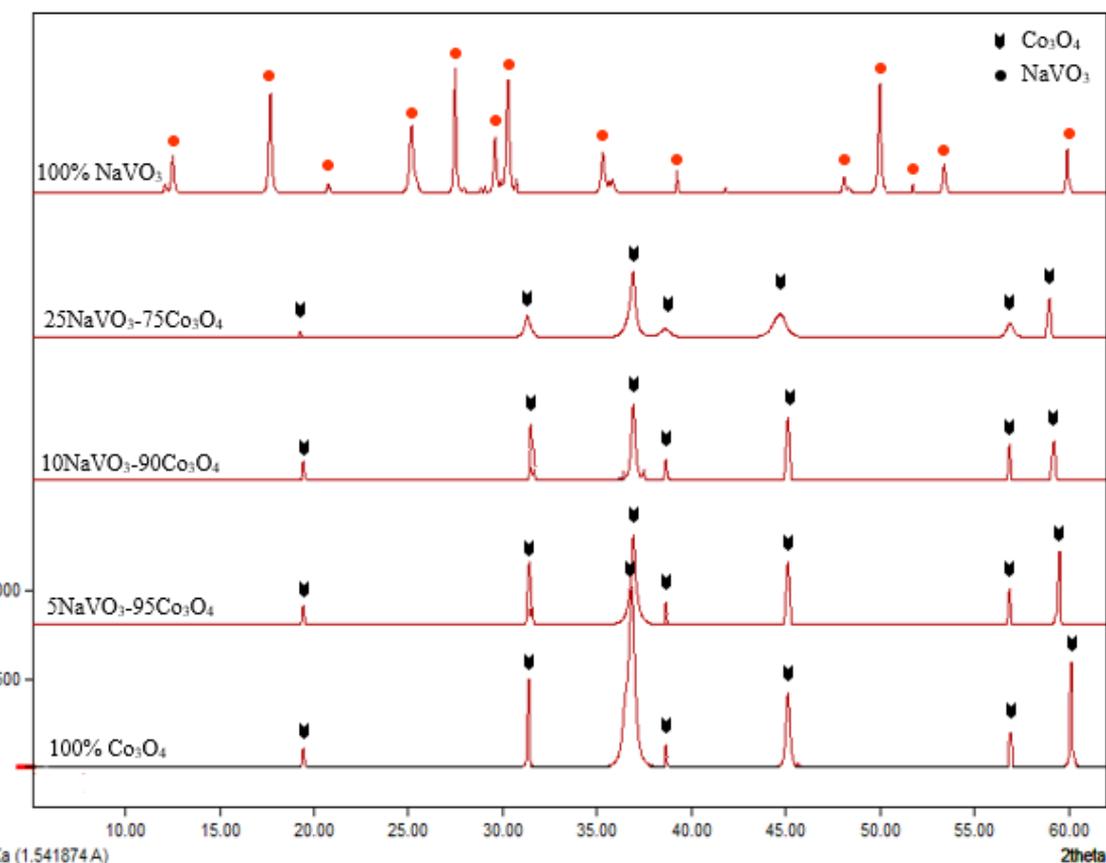
- جهاز انعراج الأشعة السينية XRD، باستخدام الأشعة الصادرة عن معدن النحاس  $[\lambda \text{K}\alpha_1] = 1.54060^\circ \text{A}$ .
- جهاز قياس درجة حرارة الانصهار MP. CWF 1200

النتائج والمناقشة:

#### 1. مطيافية الأشعة السينية XRD:

دُرست العينات المُحضّرة ضمن الجملّة الثنائية  $\text{NaVO}_3\text{-(100-x)Co}_3\text{O}_4$  وفق النسب المولية المذكورة سابقاً إضافةً إلى المواد الأولية المستخدمة، بوساطة جهاز انعراج الأشعة السينية XRD، وبعد مقارنة الأطياف الناتجة للعينات مع أطياف المواد الأولية المستخدمة بيّنت النتائج ما يلي:

1. عند النسبة المولية المئوية  $\text{Co}_3\text{O}_4$  100% جميع القمم تعود لمركب أكسيد الكوبالت النقي الذي تمّت مقارنته مع الطيف المرجعي  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . ويستمر طيف أكسيد الكوبالت والقمم المميّزة له مع زيادة نسبة ميثا فانادات الصوديوم حتى النسبة المولية المئوية  $60\text{NaVO}_3\text{-}40\text{Co}_3\text{O}_4$  مول %، حيث  $(x=5, 10, 25, 40, 60)$ ، مما يدلّ على تشكّل محلول صلب بلوري على أساس مركب أكسيد الكوبالت حتّى هذه النسبة بسبب انحلال ميثا فانادات الصوديوم في أكسيد الكوبالت، كما هو موضّح في الشكلين (1) و(2):

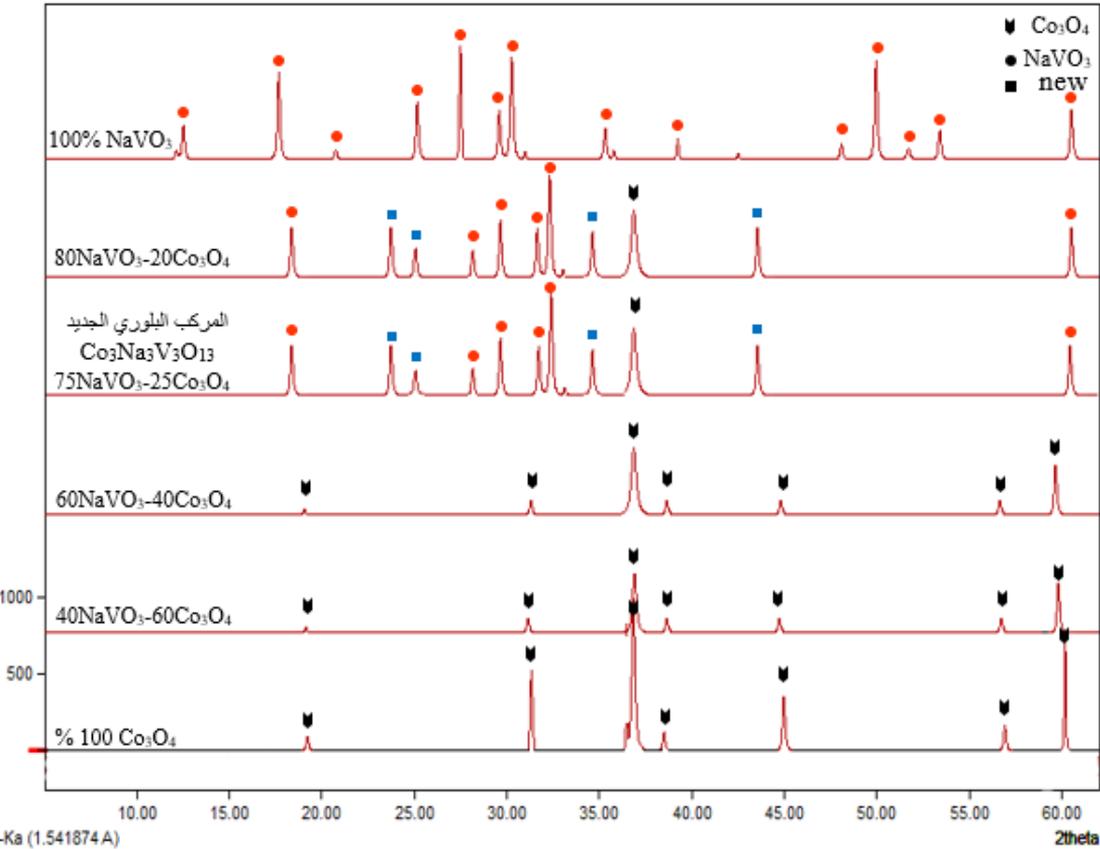


الشكل (1): طيفوط المحلول الصلب البلوري المتشكل على أساس أكسيد الكوبالت

2. عند النسبة المولية المئويةة  $100\% \text{NaVO}_3$  جميع القمم تعود لمركب ميتا فانادات الصوديوم التقي، الذي تمت مقارنته مع الطيف المرجعي  $\text{NaVO}_3$ . نلاحظ زيادة نسبة ميتا فانادات الصوديوم في العينات عند النسبة المولية المئويةة  $75\text{NaVO}_3-25\text{Co}_3\text{O}_4$  مول% حيث  $(75=x)$ ، اختفاء جميع قمم أكسيد الكوبالت تقريباً، وظهور بعض قمم ميتا فانادات الصوديوم إضافة إلى ظهور قمم جديدة أخرى، مما يشير إلى تشكل مركب بلوري جديد له طيف مختلف عن طيفوط المواد الأولية المستخدمة، صيغته

الكيميائيّة  $\text{Co}_3\text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_{13}$ ، وهو ناتج عن تفاعل ميتا فانادات الصوديوم مع أكسيد الكوبالت، كما هو موضّح في الشكل (2).

ويستمر طيف المركب البلوري الجديد  $\text{Co}_3\text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_{13}$  مع زيادة ميتا فانادات الصوديوم عند النسبة  $80\text{NaVO}_3\text{-}20\text{Co}_3\text{O}_4$  مول% حيث  $(80=x)$ ، مما يدلّ على تشكّل محلول صلب بلّوري على أساس المركب البلوري  $\text{Co}_3\text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_{13}$ ، وهو ناتج عن انحلال ميتا فانادات الصوديوم في المركب البلوري الجديد  $\text{Co}_3\text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_{13}$ ، كما هو موضّح في الشكل (2):



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

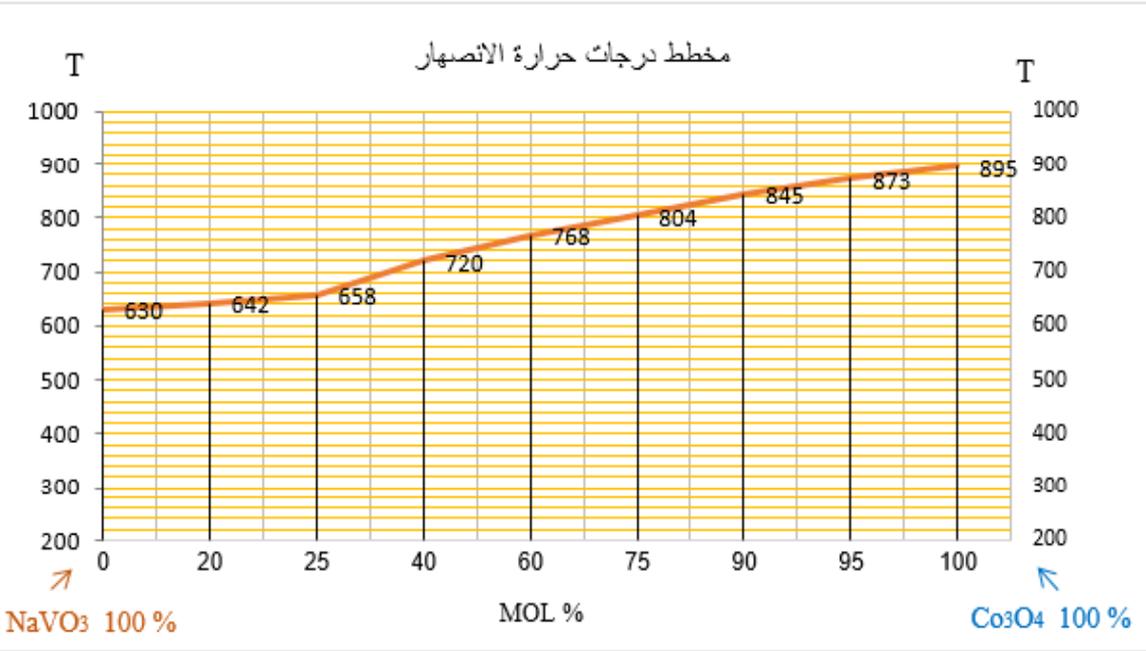
## 2. تحديد درجات حرارة الانصهار:

حُدِّدَت درجات حرارة الانصهار للعينات المُحضَّرة وفق النسب المولية المئوية المدروسة، إضافةً إلى المواد الأولية المُستخدمة بواسطة جهاز MP.CWF 1200 كما هي مُوضَّحة في الجدول (2).

جدول (2): يُبيِّن العلاقة بين درجات حرارة الانصهار والنسب المولية للمواد الأولية والعينات المُحضَّرة المدروسة.

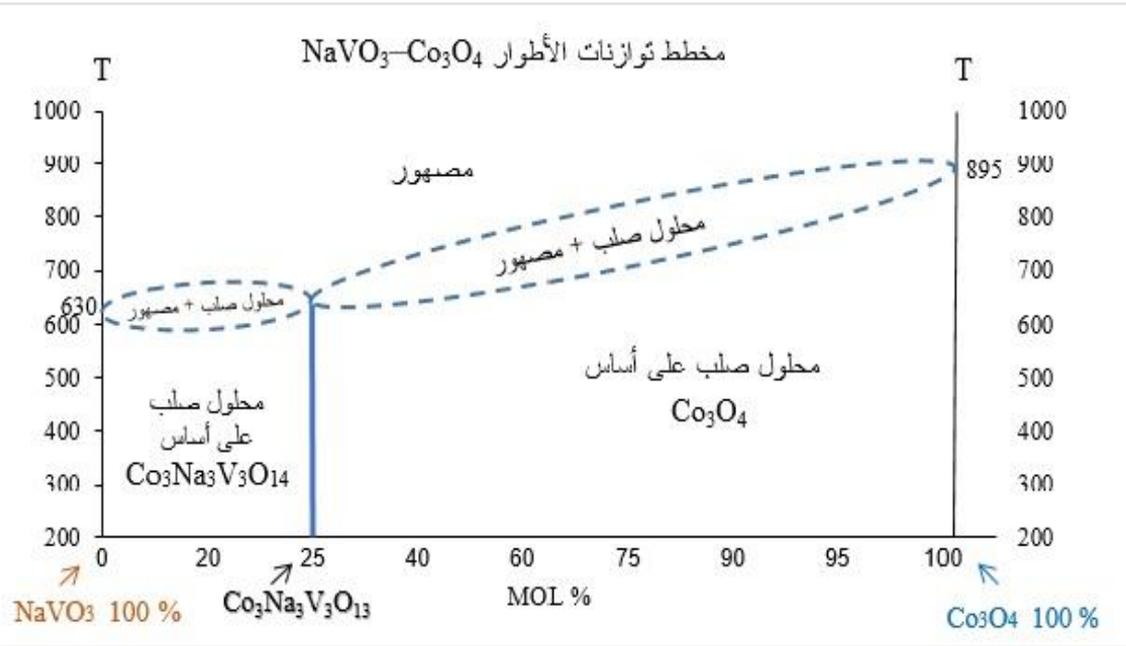
رقم العينة	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Mole%	NaVO <sub>3</sub> Mole%	درجة حرارة الانصهار C <sup>o</sup>
1	100	0	895
2	95	5	873
3	90	10	845
4	75	25	804
5	70	40	768
6	50	60	720
7	25	75	658
8	20	80	642
9	0	100	630

رُسم منحنى بياني يُوضِّح العلاقة بين درجات حرارة الانصهار والنَّسب المولية المئوية المُحضَّرة، حيث أنَّ درجة حرارة انصهار  $\text{NaVO}_3$  هي  $630^\circ\text{C}$ ، ودرجة حرارة انصهار  $\text{Co}_3\text{O}_4$  هي  $895^\circ\text{C}$ ، وفق الشَّكل (3):



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

اعتماداً على نتائج حيود الأشعة السينية XRD، ودرجات حرارة الانصهار، رُسم مخطط توازنات الأطوار للجملة الثنائية  $\text{NaVO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ ، الذي يوضِّح الأطوار الناتجة وفق النَّسب المولية المئوية المُحضَّرة، كما هو موضَّح في الشكل (4):



الشكل (4): مخطط توازنات الأطوار للجملة الثنائية  $\text{NaVO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$

#### الاستنتاجات والتوصيات:

##### الاستنتاجات

- تشكل محلول صلب بلوري على أساس مركب أكسيد الكوبالت حتى النسبة المولية المئوية  $60\text{NaVO}_3\text{-}40\text{Co}_3\text{O}_4$  مول %، بسبب انحلال ميثا فانادات الصوديوم  $\text{NaVO}_3$  في أكسيد الكوبالت، حيث يستمر طيف أكسيد الكوبالت حتى هذه النسبة.
- تشكل مركب بلوري جديد عند النسبة المولية المئوية  $75\text{NaVO}_3\text{-}25\text{Co}_3\text{O}_4$  مول %، صيغته الكيميائية  $\text{Co}_3\text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_{13}$ ، ينصهر عند الدرجة  $658^\circ\text{C}$ ، وهو ناتج عن تفاعل ميثا فانادات الصوديوم مع أكسيد الكوبالت، حيث تخفي معظم قمم أكسيد الكوبالت، وتظهر بعض قمم ميثا فانادات الصوديوم، كما تظهر قمم جديدة أخرى، مما يدل على تشكل بنية بلورية مختلفة عن المواد الأولية المستخدمة.

- تشكّل محلول صلب بلّوري على أساس المركب البلوري  $\text{Co}_3\text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_{13}$  ابتداءً من النسبة  $80\text{NaVO}_3\text{-}20\text{Co}_3\text{O}_4$  مول %، ناتج عن انحلال ميّتا فانادات الصوديوم في المركب البلوري الجديد  $\text{Co}_3\text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_{13}$  الذي يستمر طيفه في هذا المجال.

### التوصيات

- تطبيق النسب المولية المئوية للعينات المُحضّرة في الجملة الثنائية  $\text{NaVO}_3\text{-}(100\text{-}x)\text{Co}_3\text{O}_4$  ضمن البطاريات والمكثفات بهدف تطويرها وزيادة استطاعتها، وذلك بسبب الخصائص الهامة التي تتمتع بها هذه المركبات، إلى جانب تشكّل مركب بلوري جديد له بنية بلورية مختلفة عن المواد الأولية المُستخدمة، إضافةً إلى أنّ أعلى درجة حرارة تمّ الوصول إليها للحصول على الأطوار الناتجة (المركب البلوري الجديد والمحاليل الصلبة البلورية) هي  $550^\circ\text{C}$ ، مما يتيح إمكانية تطبيقها بشكل أسهل، إلى جانب كونها صديقة للبيئة.

المراجع العلمية:

- [1]. Raw, R. Sakuntala, T. Shaikh, A. M. And Deb, S, K. (2007). *High pressure behavior of NaVO<sub>3</sub>: A Raman scattering study*. ScienceDirect. **180**, 2824–2829.
- [2]. Kuok, H. M; Tang, H. S; Shen, X. Z; Ong, W. C (1995). *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**, 301–306.
- [3]. Khan, A; Ghare, D; Narayanan, P (1983). *Dielectric and pyroelectric properties of sintered discs of sodium meta vanadate*. Bull Mater Science. **5**(2), 133-137.
- [4]. Deeb, Mohamad; Saleh, Hosam. Rasha (2021). *Study of Electrical Properties of the Binary System MnO<sub>2</sub>-NaVO<sub>3</sub> at Different Frequencies*. Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies. **43**(4), 125-135. (In Arabic)
- [5]. Zhang, Jiaolong; Su, Bizhe; Kitajou, Ayuko; Fujita, Manabu; Cui, Yunlin; Oda, Mami (2018). *Activating abnormal capacity in stoichiometric NaVO<sub>3</sub> as cathode material for sodium-ion battery*. ScienceDirect. **400**, 377-382.
- [6]. Shi, Yuxin; Pan, Xiaofan; Li, Bing; Zhao, Mingming; Pang, Huan (2018). *Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and its composites for high-performance Li-ion batteries*. Chemical Engineering Journal. **5**(2), 133-137.
- [7]. Zhang, Zhigang; Gao, Lianlian; Dong, Yanfeng Dongb; Zhao, Jinping Zhaoa; Wu, Zhongshuai (2018). *Embedding Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles into graphene nanoscrolls as anode for lithium ion batteries with superior capacity and outstanding cycling stability*. ScinceDirect. 1-6.
- [8]. Wan, Fang; Zhang, Linlin; Dai, Xi; Wang, Xinyu; Niu, Zhiqiang; Chen, Jun (2018). *Aqueous rechargeable zinc/sodium vanadate batteries with enhanced performance from simultaneous insertion of dual carriers*. Nature Communications. **9**, 1-11

- [9]. She, Binghong; Shan, Lutong; Chen, Huijie; Zhou, Jiang; Guo, Xun; Fang, Guozhao; Cao, Xinxin; Liang, Shuquan (2019). *Investigation of sodium vanadate as a high-performance aqueous zinc-ion battery cathode*. ScienceDirect. **37**, 172-175.
- [10]. Sun, Fu; Huang, Kai; Liu, Yuping; Gao, Tian; Han, Yunan; Zhong, Jianxin (2013). *Hierarchical structure of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles on Si nanowires array films for lithium-ion battery applications*. ScienceDirect. **266**, 300-305.
- [11]. 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  $\text{Co}_3\text{O}_4$  for high performance lithium/sodium ion batteries*. Journal of Materials Chemistry. **1**(3), 1-8.
- [12]. Xu, Rui; Wang, Jiawei; Li, Qiuyu; Sun, Guoying; Wang, Enbo; Li, Siheng; Gi, Jianmin; Ju, Mingliang (2009). *Porous cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) nanorods: Facile syntheses, optical property and application in lithium-ion batteries*. ScienceDirect. **182**, 3177-3182.
- [13]. Frolov, T; Mishin, Y (2015). *Phases, phase equilibria, and phase rules in low-dimensional systems*. The journal of chemical physics. **143**, 1-14.
- [14]. Deeb, Mohamad; Saleh, Hosam. Rasha (2017). *Study of the phase Equilibrium in the diagram system  $\text{MnO}_2\text{-NaVO}_3$* . Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies. **39**(6), 125-135. (In Arabic)