

اصطناع المركب $ZnMn_2O_4$ ودراسة خصائصه البنية

صالح الدرويش¹ عبلة الزعبي² ناصر سعد الدين³

ملخص :

تم تحضير المركب $ZnMn_2O_4$ انطلاقاً من الأكاسيد الأولية ZnO و Mn_2O_3 باستخدام طريقة الاصطناع الصلب.

درست الخصائص البنوية للأكاسيد الأولية وللمركب $ZnMn_2O_4$ باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية.

تم تحديد درجة حرارة الاصطناع عند الدرجة $1000^\circ C$. بينت دراسات انعراج الأشعة السينية (XRD) أنه تم التوصل إلى تحضير المركب المطلوب. أظهرت النتائج أن المركب يتبلور وفق بنية بلورية رباعية متركزة الحجم وينتمي إلى مجموعة التناظر الفراغية I_{41}/amd .

تم حساب ثوابت الشبكة البلورية وكانت $c = 9.181A^\circ$ و $a = b = 5.696A^\circ$. وجد أيضاً أن حجم الخلية البدائية $V = 297.9889(A^\circ)^3$.

تم حساب حجم الحبيبات البلورية للمركب $ZnMn_2O_4$ وكانت قيمته $54nm$ ، كما أظهرت النتائج وجود انفعال انضغاطي في المركب المحضر عند درجة الحرارة $1000^\circ C$ مدة ست ساعات.

كلمات مفتاحية : الاصطناع الصلب _ البنية الرباعية _ حجم الحبيبات.

1- ماجستير في قسم الفيزياء-كلية العلوم-جامعة البعث 2-أستاذ مساعد في قسم الفيزياء-كلية العلوم
قسم الفيزياء 3- أستاذ في قسم الفيزياء-كلية العلوم-قسم الفيزياء

Synthesis of $ZnMn_2O_4$ and study of its structural properties

Saleh Aldarwish

University of Al-Baath Faculty of science
Dept. of Physics –Homs-Syria

Abstract

$ZnMn_2O_4$ was synthesized by a solid state reaction method. ZnO and Mn_2O_3 were used as precursors. The structural properties of primitive oxides and $ZnMn_2O_4$ compound were studied by X-ray diffraction technique.

The synthesis temperature of $ZnMn_2O_4$ compound was 1000°C. X-ray diffraction Data (XRD) revealed that the $ZnMn_2O_4$ compound was synthesized. XRD results showed that the prepared compound was polycrystalline in nature and had tetragonal structure (center body) with S.G (I_{4_1}/amd).

the lattice constants were calculated. The lattice constants were $a = b = 5.696\text{Å}$, and $c = 9.181\text{Å}$. It was found that the volume of unit cell was $V = 297.9889(\text{Å}^3)$.

The crystallite size was determined from XRD data and it was 54 nm. The results showed that there is a compressive strain in the prepared compound at 1000°C for 6 hours.

Keywords : solid state reaction, tetragonal structure, crystallite size.

1 - مقدمة

جذبت الأكاسيد المعدنية المختلطة خلال العقود الأخيرة الماضية الكثير من الاهتمام. يعتبر أكسيد الزنك واحداً من أهم هذه المواد بسبب خصائصه المميزة واستخداماته في العديد من التطبيقات.

يتميز أكسيد الزنك ZnO أنه غير سام ويملك مجال محظور مباشر من مرتبة $3.37 eV$ عند درجة حرارة الغرفة وطاقة ارتباط أكسيتونية عالية من مرتبة $60 meV$ بالمقارنة مع نتريد الغاليوم. جعلت منه هذه المميزات مستخدماً في العديد من التطبيقات بما فيها الحساسات الغازية والخلايا الشمسية والكواشف الضوئية [1,2].

يعد أكسيد المنغنيز الثلاثي Mn_2O_3 أكسيد معدن انتقالي يتبلور وفق بنى بلورية مختلفة كالبنية المكعبية في Mn_2O_3 و MnO ورباعية قائمة في Mn_3O_4 وذلك حسب شروط التلدين أي عند درجات حرارة مختلفة ويتبع لذلك تغير في عدد الأكسدة للمنغنيز .

يعتبر Mn_2O_3 من أكاسيد المنغنيز المستقرة في الشروط العادية ويوجد طبيعياً على شكل فلزات رمادية وعلى شكل بودرة سوداء له استخدامات كثيرة كالتوب الملون والطباعة وفي تصنيع الأفلام الرقيقة والبطاريات القابلة لإعادة الشحن والمقاومات المغناطيسية وصناعة البطاريات الجافة [3].

أصبحت جملة الأكاسيد $Mn_2O_3 - ZnO$ موضوع دراسة العديد من الباحثين. تركز الدراسة على التوازن الطوري للجملة , على أي حال تختلف المخططات الطورية المحددة عن بعضها البعض من بين هذه المركبات يعتبر $ZnMn_2O_4$ مركباً واعداً متعدد الوظائف يمكن أن يستخدم كأنود في بطاريات الليثيوم وفي صناعة الحساسات الغازية كما يستخدم أيضاً في صناعة المكثفات الفائقة [13], [7], [6].

تم تحضير مركبات الجملة $Mn_2O_3 - ZnO$ بعدة طرائق مثل الترسيب المشترك والطريقة الهيدروحرارية والسول جل والاصطناع الصلب [8]. تعد طريقة الاصطناع

الصلب من أكثر الطرائق المستخدمة في الحصول على الأكاسيد المختلطة حيث تتميز هذه الطريقة بسهولة العمل بها ولا تحتاج المركبات المحضرة بها إلى الحل في أي محل. هذا بالإضافة إلى أن هذه الطريقة تعطي مزيجاً عالي النقاوة حيث تستخدم أكاسيد ذات نقاوة عالية [9].

2 - أهداف البحث :

يهدف البحث إلى :

1 - تحضير المركب $ZnMn_2O_4$ انطلاقاً من الأكاسيد الأولية ZnO و Mn_2O_3 باستخدام طريقة الاصطناع الصلب.

2 - تحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى للمركب $ZnMn_2O_4$.

3 - دراسة الخصائص البنيوية للمركب $ZnMn_2O_4$.

3 - مواد وطرق البحث :

3 - 1 - الأجهزة والمواد المستخدمة :

1 - ميزان تحليلي حساس بدقة 0.0001gr نوع Precisa 125A.

2 - هاون عقيق لطحن العينات وبوتقات خزفية تتحمل درجات حرارة عالية تصل إلى $1200^{\circ}C$.

3 - فرن حراري لتلدين العينات نوع CARBOLITE CWF 1200.

4 - جهاز انعراج الأشعة السينية (PW 1840) ذو مصعد من الكوبالت Co إنتاج شركة (PHILIPS) مربوط مع حاسب مزود ببرنامج لمعالجة طيوف الانعراج.

5 - مواد كيميائية نقية : أكسيد الزنك ZnO نقاوته 99% وأكسيد المنغنيز نقاوته 99% وأسيتون نقي.

3 - 2 - تحضير العينات :

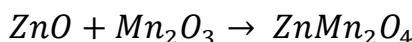
تم تحضير المركب $ZnMn_2O_4$ بطريقة الاصطناع الصلب ، التي تعتمد على الخلط الميكانيكي للأكاسيد. تم في البداية وزن المواد الأولية وبين الجداول (1) أوزان الأكاسيد

الأولية الداخلة في تشكيل المركب $ZnMn_2O_4$ من أجل كمية مقدارها 10 gr من العينة المدروسة وفق النسب المولية المطلوبة.

| Mn_2O_3 | ZnO | الأكسيد |
|-----------|--------|------------------|
| 6.5985 | 3.4014 | وزن الأكسيد (gr) |

الجدول (1)

تم الاعتماد على المعادلة الآتية في حساب النسب الوزنية لكل مادة من المواد الداخلة في اصطناع المركب $ZnMn_2O_4$:



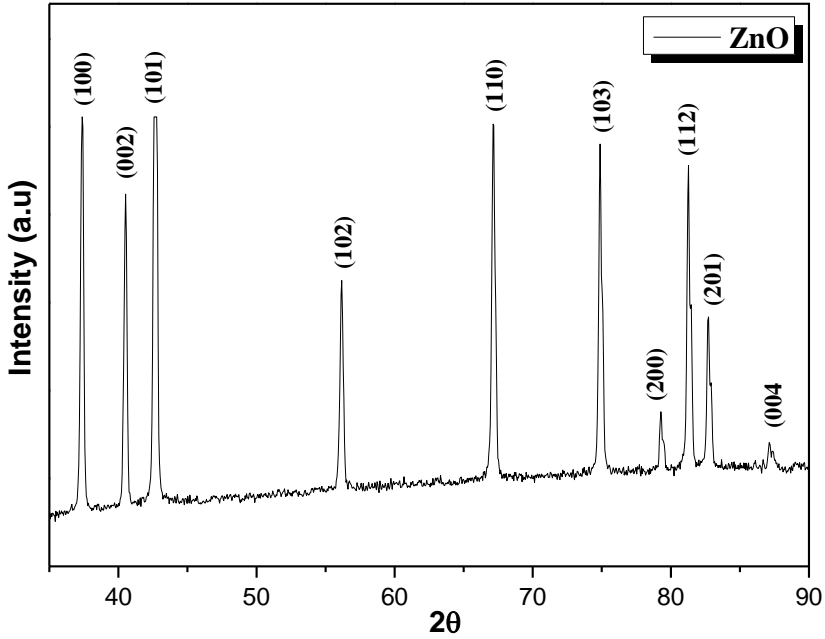
بعد أخذ هذه الأوزان تم وضعها في هاون عقيق وطحنها لمدة 15 دقيقة ولمرات متتالية لا تقل عن ثلاث مرات وذلك بغية الحصول على خليط متجانس حيث لوحظ أن لعملية الطحن دور أساسي في الاصطناع. يضاف في كل مرة القليل من الأستون النقي بهدف تسهيل عملية الخلط والحصول على أفضل تجانس للخليط وتستمر عملية الطحن حتى جفاف الأستون.

لإكمال عملية الاصطناع تم تليدين العينات التي تم الحصول عليها عند درجات حرارة مختلفة هي الدرجة $600^\circ C$ و $700^\circ C$ والدرجة $800^\circ C$ والدرجة $900^\circ C$ والدرجة $1000^\circ C$ ولمدة ست ساعات.

4 - النتائج والمناقشة

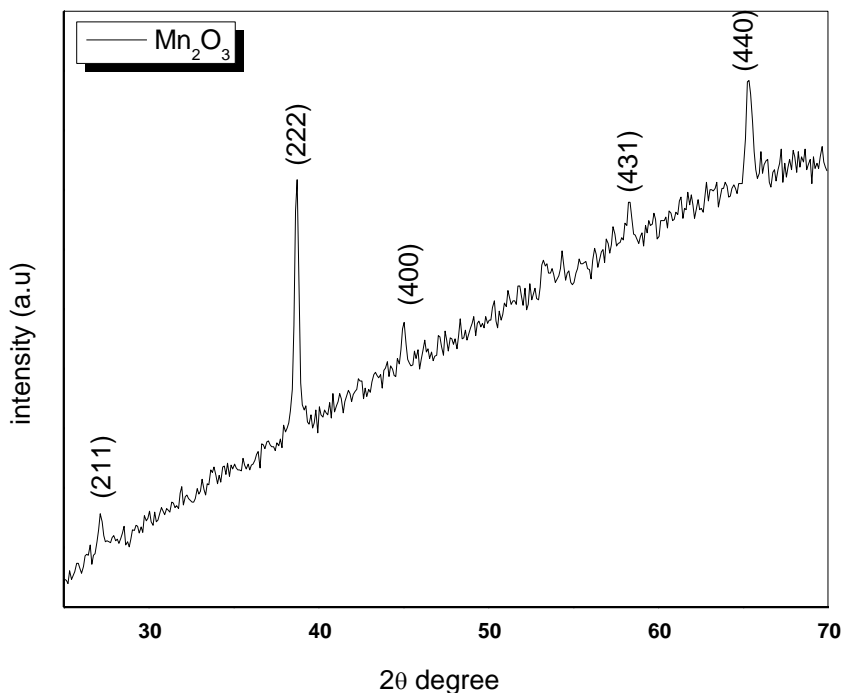
4 - 1 - الخصائص البنوية للأكاسيد الأولية

تمت دراسة البنية البلورية للأكاسيد الأولية المستخدمة في اصطناع المركب $ZnMn_2O_4$ وهي أكسيد الزنك ZnO وأكسيد المنغنيز Mn_2O_3 باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية XRD . يبين الشكل (1) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد الزنك المستخدم في عملية الاصطناع.



الشكل (1) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد الزنك.

لدى مقارنة طيف أكسيد الزنك المستخدم في اصطناع المركب $ZnMn_2O_4$ مع البطاقة المرجعية (رقم 36-1451) لأكسيد الزنك الموجودة في بنك المعلومات JCPDS تم تحديد قرائن ملر لقمم الانعراج للعينات المحضرة وكانت على النحو الآتي : (100) و(002) و(101) و(110) و(103) و(200) و(112) و(201) و(004). يتبلور أكسيد الزنك وفق البنية السداسية (*Hexagonal*) نوع *Wurzite* وينتمي للمجموعة الفراغية ($P6_3mc$) وثابت الشبكة البلورية له $a = 3.249$ و $c = 5.206$. يبين الشكل (2) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد المنغنيز الثلاثي المستخدم في عملية الاصطناع.

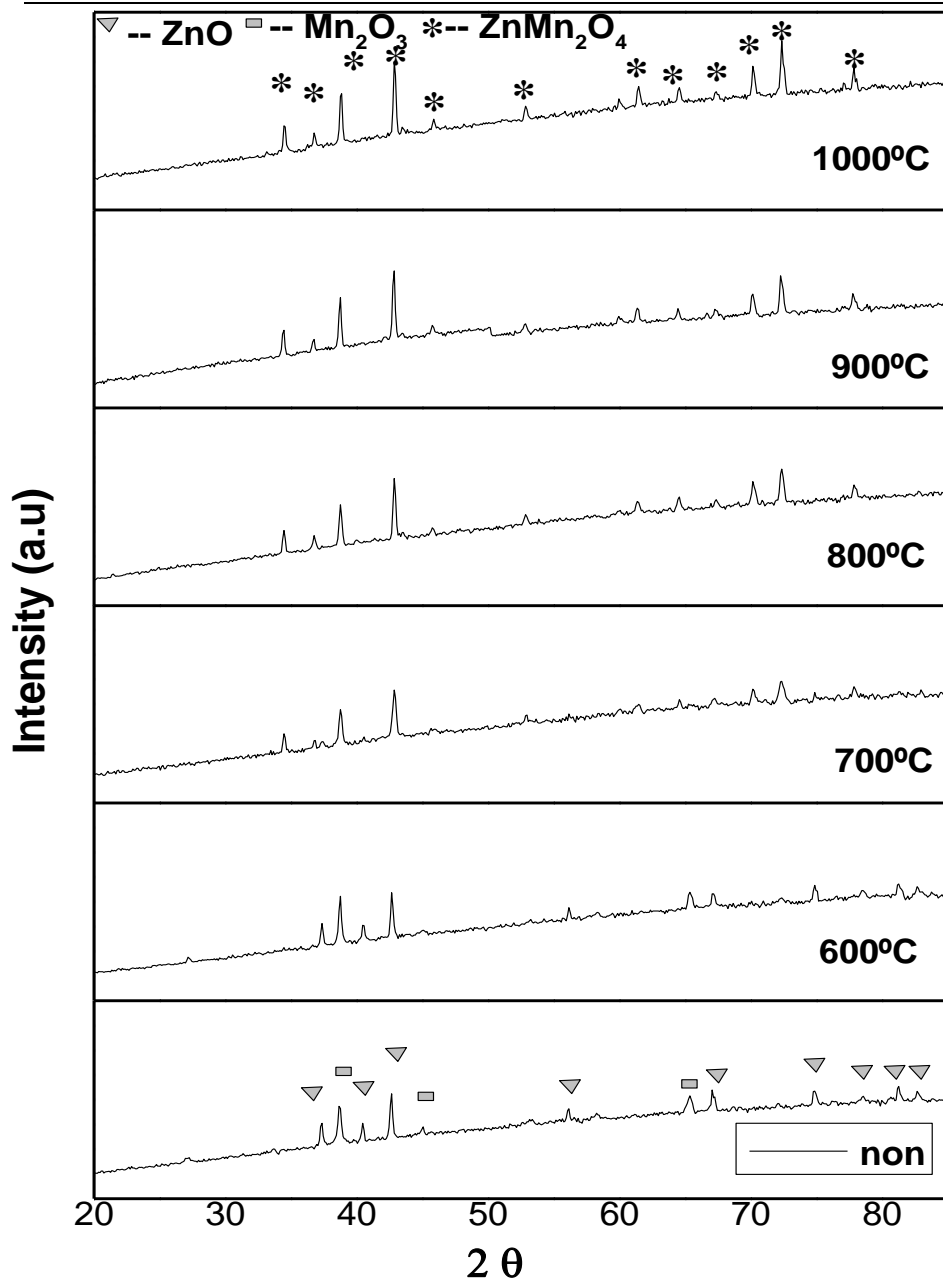


الشكل (2) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد المنغنيز .

تم تحديد قرائن ملر لقمم الانعراج لأكسيد المنغنيز بالمقارنة مع بنك المعلومات *JCPDS* (البطاقة 41-1442) وكانت على النحو الآتي : (211) و(222) و(400) و(431) و(440). يتبلور أكسيد المنغنيز الثلاثي وفق بنية مكعبة وينتمي للمجموعة الفراغية $Ia3$ وثابت الشبكة البلورية له $a = b = c = 9.409 \text{ \AA}$

4 - 2 - تحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى للمركب $ZnMn_2O_4$

تم تلدين الأكسيد المختلط الناتج $ZnMn_2O_4$ عند درجات حرارة مختلفة ضمن المجال $(600 - 1000)^\circ C$ لتحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى لهذا المركب. تمت دراسة العينات الملدنة عند درجات حرارة مختلفة بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية. يبين الشكل (3) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $ZnMn_2O_4$ المحضر بطريقة الاصطناع الصلب والملدن عند درجات حرارة مختلفة مدة ست ساعات.

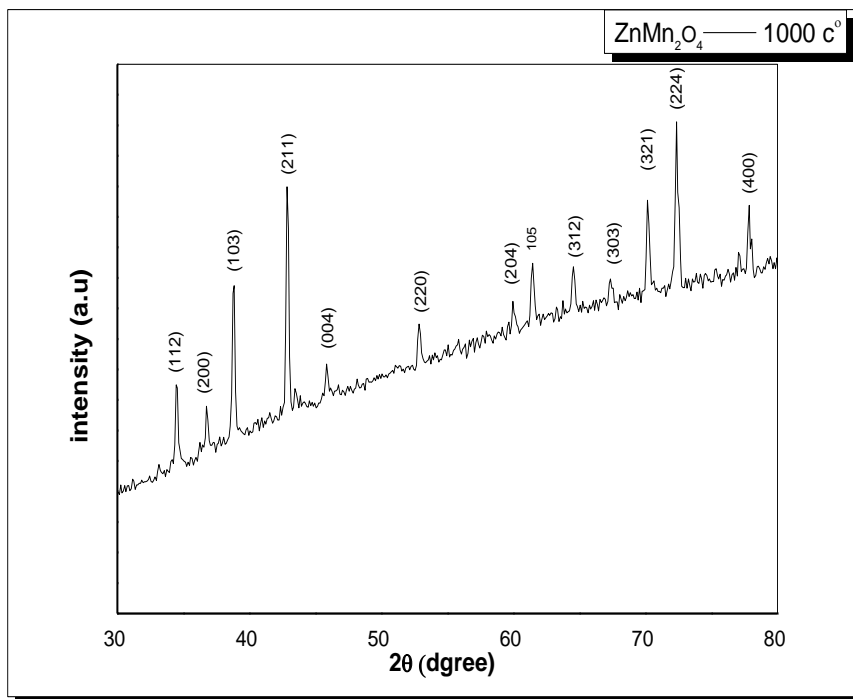


الشكل (3) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $ZnMn_2O_4$ المحضر بطريقة الاصطناع الصلب والمملدن عند درجات حرارة مختلفة مدة ست ساعات.

بمقارنة طيف انعراج الأشعة السينية الذي تم الحصول عليه مع البطاقات المرجعية في بنك المعلومات (JCPDS) العائدة للأكاسيد الأولية ولمركبات الجملة $Mn_2O_3 - ZnO$ نلاحظ من الشكل (3) عند الدرجة $600^\circ C$ أن معظم القمم الناتجة تعود للأكاسيد الأولية ، مما يدل على عدم اكتمال اتحاد الأكاسيد حرارياً عند هذه الدرجة. لوحظ أيضاً عند الدرجة $700^\circ C$ ظهور بعض القمم منخفضة الشدة تعود إلى المركب $ZnMn_2O_4$ وبإقي القمم تعود للأكاسيد الأولية يمكن القول أن المركب المطلوب بدأ بالتشكل عند الدرجة $700^\circ C$ وتحتاج عملية تحول العينة بشكل كامل إلى $ZnMn_2O_4$ إلى درجات حرارة أعلى من هذه الدرجة حتى يتم التخلص من القمم العائدة للأكاسيد الأولية. لدى زيادة درجة الحرارة إلى الدرجة $800^\circ C$ نلاحظ زيادة في شدة القمم العائدة للمركب $ZnMn_2O_4$ وتتاقص في شدات القمم العائدة إلى الأكاسيد الأولية ، كما بقيت القمم العائدة للمركب $ZnMn_2O_4$ موجودة أيضاً بشدات منخفضة. لذا تمت زيادة درجة حرارة التلدين إلى الدرجة $900^\circ C$. يتبين من الشكل السابق أنه عند درجة الحرارة هذه تزداد شدة وحدة القمم العائدة للمركب المراد تحضيره . تم رفع درجة الحرارة إلى الدرجة $1000^\circ C$ للتأكد من اكتمال عملية اصطناع المركب. نلاحظ من الشكل (3) اكتمال الاصطناع وظهور طور واحد يعود للأكسيد المختلط بقمم ذات شدات عالية ، مما يدل على أن هذه الدرجة هي الدرجة الأفضل لاصطناع المركب $ZnMn_2O_4$. يمكن القول أن المجال الحراري لتشكيل البنية المطلوبة حدد عند هذه الدرجة لعدم ظهور أي قمة تعود للأكاسيد الأولية وهذا يتوافق مع بعض الأعمال العلمية [10,11].

4 - 3 - دراسة الخصائص البنيوية للمركب $ZnMn_2O_4$

يبين الشكل (4) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $ZnMn_2O_4$ المحضر بطريقة الاصطناع الصلب والمملدن عند درجة الحرارة $1000^\circ C$ مدة ست ساعات.



الشكل (4) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $ZnMn_2O_4$ المحضر بطريقة الاصطناع الصلب والمعدن عند درجة الحرارة $1000^\circ C$ مدة ست ساعات. تم تحديد قرائن ميلر للمركب الناتج بالمقارنة مع بنك المعلومات (البطاقة 1133-24). تبين أن المركب $ZnMn_2O_4$ يتبلور وفق البنية البلورية الرباعية وينتمي للمجموعة الفراغية I_{41}/amd . تم حساب البعد بين المستويات البلورية d من زوايا الانعراج عند كل خط طيفي باستخدام قانون براغ $n\lambda = 2d \sin \theta$ ، حيث λ طول موجة الأشعة السينية و θ زاوية الانعراج. ومن ثم تم تعيين قيم ثوابت الشبكة البلورية a و b و c بالاستفادة من قيم d حيث يعطى البعد بين المستويات البلورية d_{hkl} في حالة البنية البلورية الرباعية بالعلاقة الآتية [12]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h^2+k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}. \quad (1)$$

تم حساب حجم وحدة الخلية أيضاً الذي يعطى بالعلاقة [12]:

$$V = abc \quad (2)$$

يبين الجدول (2) قيم كل من 2θ و d_{hkl} وقرائن ميلر للمركب $ZnMn_2O_4$.

| peak | $2\theta^\circ$ | $d_{hkl}(A^\circ)$ | (hkl) |
|------|-----------------|--------------------|-------|
| 1 | 34.515 | 3.015 | (112) |
| 2 | 36.790 | 2.834 | (200) |
| 3 | 38.795 | 2.693 | (103) |
| 4 | 42.890 | 2.446 | (211) |
| 5 | 45.870 | 2.295 | (004) |
| 6 | 52.870 | 2.009 | (220) |
| 7 | 60.050 | 1.787 | (204) |
| 8 | 61.455 | 1.750 | (105) |
| 9 | 64.545 | 1.675 | (312) |
| 10 | 67.375 | 1.612 | (303) |
| 11 | 70.195 | 1.555 | (321) |
| 12 | 72.405 | 1.514 | (224) |
| 13 | 77.060 | 1.435 | (116) |
| 14 | 77.885 | 1.423 | (400) |

الجدول (2)

يبين الجدول (3) قيم ثوابت الشبكة البلورية الموافقة للشدات العظمى.

| (hkl) | $a(A^\circ)$ | $b(A^\circ)$ | $c(A^\circ)$ | $V(A^\circ)^3$ |
|-------|--------------|--------------|--------------|--------------------|
| (112) | 5.6543 | 5.6543 | 9.18107 | $297.988A^\circ^3$ |
| (200) | 5.6690 | 5.6690 | - | |
| (103) | 5.670 | 5.670 | 9.181 | |
| (211) | - | - | 9.1815 | |
| (220) | 5.6830 | 5.6830 | - | |
| (321) | 5.6915 | 5.6915 | 9.18158 | |
| (224) | 5.7001 | 5.7001 | 9.1815 | |
| (116) | 5.7001 | 5.7001 | 9.18158 | |
| (400) | 5.6924 | 5.6924 | 9.18158 | |

الجدول (3)

تتوافق قيم ثوابت الشبكة البلورية المحسوبة مع البطاقة المرجعية ومع بعض الأعمال العلمية [14,15].

يبين الجدول (4) مقارنة قيم ثوابت في هذا العمل مع البطاقة المرجعية وبعض الأعمال العلمية.

| $c(A^\circ)$ | $b(A^\circ)$ | $a(A^\circ)$ | العمل العلمي |
|--------------|--------------|--------------|-----------------|
| 9.1815 | 5.696 | 5.696 | هذا العمل |
| 9.245 | 5.720 | 5.720 | البطاقة 24-1133 |
| 9.362 | 5.722 | 5.722 | [14] |
| 9.240 | 5.720 | 5.720 | [15] |

الجدول (4)

تم تحديد حجم الحبيبات والانفعال لكل عينة باستخدام طريقة ويلمسون-هول
Williamson-Hall بالعلاقة الآتية [16]:

$$\beta = \frac{k\lambda}{D \cos\theta} + 4\varepsilon \tan\theta \quad (3)$$

حيث λ طول موجة الأشعة السينية المستخدمة و θ زاوية براغ و k ثابت يساوي الواحد تقريباً.

يمكن إعادة ترتيب المعادلة (3) لتعطي العلاقة بين التعريض وحجم الحبيبات والانفعال:

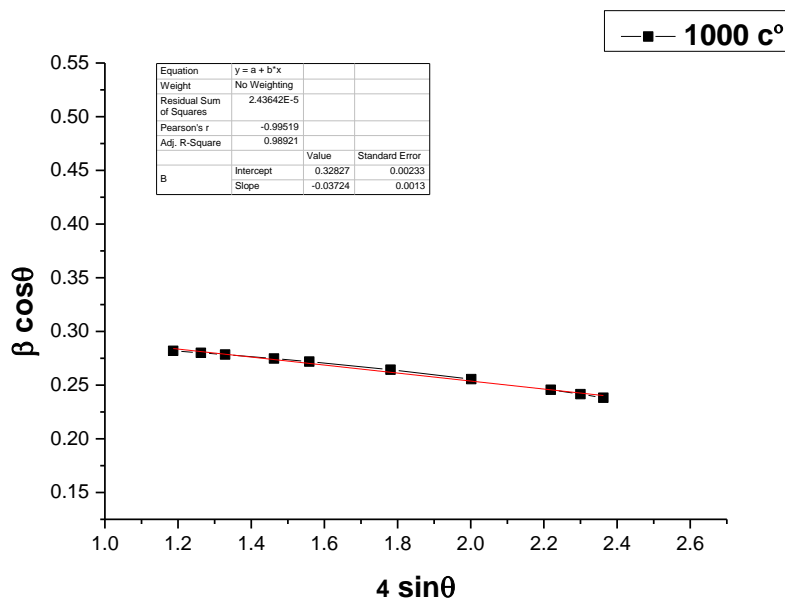
$$\beta \cos\theta = \frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin\theta \quad (4)$$

حيث β العرض عند منتصف الشدة العظمى بالراديان.

يمكن أن تستخدم المعادلة (4) لتحديد الانفعال وحجم الحبيبات برسم المنحني البياني

لتغيرات $\beta \cos\theta$ بدلالة $4 \sin\theta$.

يبين الشكل (5) المنحني البياني لتغيرات $\beta \cos\theta$ بدلالة $4 \sin\theta$ للمركب المحضر.



الشكل (5) تغيرات $\beta \cos\theta$ بدلالة $4 \sin\theta$ للمركب $ZnMn_2O_4$ الملدن عند الدرجة

1000°C مدة ست ساعات.

تم استخدام المحاكاة الخطية للمعطيات لحساب الانفعال من ميل الخط المستقيم وحجم الحبيبات من التقاطع مع المحور $\beta \cos \theta$. من الشكل (5) نلاحظ أن قيمة حجم الحبيبات $D = 54 \text{ nm}$ والانفعال انضغاطي ويساوي $\varepsilon = -0.03724$.

5 - الاستنتاجات والتوصيات

1 - تم اصطناع المركب $ZnMn_2O_4$ باستخدام طريقة الاصطناع الصلب ذات الكلفة الاقتصادية المنخفضة بالمقارنة مع الطرائق الأخرى المستخدمة في تحضير الأكاسيد المختلطة.

2 - بينت دراسة XRD أن أكسيد الزنك يتبلور وفق البنية السداسية نوع *Wurzite* وينتمي للمجموعة الفراغية $(P6_3mc)$ ، بينما يتبلور أكسيد المنغنيز وفق بنية مكعبة وينتمي للمجموعة الفراغية $(Ia3)$.

3 - وجد أن درجة حرارة الاصطناع المثلى للمركب $ZnMn_2O_4$ كانت 1000°C .

4 - لم يلاحظ وجود أي أطوار تعود للأكاسيد الأولية أو لجملة الأكسيدات $Mn_2O_3 - ZnO$ ، مما يؤكد اكتمال عملية اصطناع المركب $ZnMn_2O_4$ بشكل كامل عند الدرجة 1000°C مدة ست ساعات.

5 - تم حساب قيمة حجم الحبيبات ووجد أن الانفعال انضغاطي.

نوصي بـ :

- 1 - دراسة الخصائص الكهربائية للمركب المحضر.
- 2 - دراسة تأثير نسبة الخلط بين الأكسيدات على الخصائص البنيوية للمركب ولمركبات الجملة $Mn_2O_3 - ZnO$ أيضاً.

- [1] – R. Abaira, J. El Ghoul, F. Fabbri, A. Matoussi, L. ElMir, G. Salviati, 2016 Synthesis and enhanced effect of vanadium on structural and optical properties of zinc oxide, **Opt Quant Electron** Vol 48:172.
- [2] - R. Abaira, E. Buffagni, A. Matoussi, H. Khmakhem, C. Ferrari, 2015 Synthesis and structural properties of Vanadium doped Zinc oxide, **Superlattices and Microstructures**, Vol 86 438-445.
- [3] - Kumar H, Manisha SP, Sangwan P. "**Synthesis and characterization of MnO_2 nanoparticles using co-precipitation technique**". Int J Chem Chem Eng. 2013;3(3):155-60..
- [4] - M.C. Rao1 and K. Ramachandra Rao, 2014 Thermal Evaporated V_2O_5 Thin Films: Thermodynamic Properties, **International Journal of ChemTech Research**, Vol.6, No.7, pp 3931-3934.
- [5] - M. BENMOUSSA, A. OUTZOURHIT, R. JOURDANI, A. BENNOUNA and E. L. AMEZIANE, 2003 Structural, Optical and Electrochromic Properties of Sol–Gel V_2O_5 Thin Films, **Active and Passive Elec. Comp.**, Vol. 26, No. 4, pp. 245–256.
- [6] - Morán-Lázaro, J. P., Guillen-López, E. S., López-Urias, F., Muñoz-Sandoval, E., Blanco-Alonso, O., Guillén-Bonilla, H., ... & Olvera-Amador, M. D. L. L. (2018). **Synthesis of $ZnMn_2O_4$ nanoparticles by a microwave-assisted colloidal method and their evaluation as a gas sensor of propane and carbon monoxide.** *Sensors*, 18(3), 701.
- [7] - Huang, T., Zhao, C., Qiu, Z., Luo, J., & Hu, Z. (2017). Hierarchical porous $ZnMn_2O_4$ synthesized by the sucrose-assisted combustion method for high-rate supercapacitors. *Ionics*, 23(1), 139-146..
- [8] - Deraz, N. M., Abd-Elkader, O. H., Selim, M. M., El-Shafey, O., & El-Asmy, A. A. (2014). **Preparation of Nano-Crystalline $ZnMn_2O_4$ System by Sol-Gel Route.** *Asian J. Chem*, 26, 2125-2128..
- [9] - Jiaolian Luo, Ruxue Chen, Xiaoming Zhang, 2017 Effect of Solvent on the Luminescence Properties of $Zn_3V_2O_8$ and the First Principle Calculation of α - $Zn_3V_2O_8$, **Materials Science and Engineering**, Vol 274 012145.
- [10] - Berbenni, V., Milanese, C., & Marini, A. (2007). Effect of High-energy Milling on the Solid State Formation of Zinc Manganites ($Zn_xMn_{3-x}O_4$, $0.5 \leq x \leq 1.5$) from the System $ZnCO_3 \cdot 2H_2O$ -n $MnCO_3$ (n= 1, 1.5 and 2). *Zeitschrift für Naturforschung B*, 62(5), 663-668.
- [11] - T. I. Krasnenko, M. V. Rotermel, S. A. Petrova, R. G. Zakharov,

- O. V. Sivtsova, and A. N. Chvanova, 2008 Phase Relations in the Zn₂V₂O₇-Cu₂V₂O₇ System from Room Temperature to Melting, **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, Vol. 53, No. 10, pp. 1641-1647.
- [12] - Hassan Zare Asl, Seyed Mohammad Rozati, 2018 Spray Deposited Nanostructured CuO Thin Films: Influence of Substrate Temperature and Annealing Process, **Materials Research**. Vol 21.
- [13] - Courtel, F. M., Abu-Lebdeh, Y., & Davidson, I. J. (2012). **ZnMn₂O₄ nanoparticles synthesized by a hydrothermal method as an anode material for Li-ion batteries**. *Electrochimica acta*, 71, 123-127.
- [13] - Faheem K. Butt, Chuanbao Cao, Faryal Idrees, Muhammad Tahir, Rafaqat Hussain, R. Ahmed, Waheed S. Khan, 2015 Novel Zn₂V₂O₇ hierarchical nanostructures: Optical and hydrogen storage properties, **international journal of hydrogen energy**, Vol 40 9 3 5 9 -9 3 6 4.
- [14] - Zhu, X., Wei, Z., Zhao, W., Zhang, X., Zhang, L., & Wang, X. (2018). Microstructure and electrochemical properties of ZnMn₂O₄ nanopowder synthesized using different surfactants. *Journal of Electronic Materials*, 47(11), 6428-6436.
- [15] - Zou, J., Liu, B., Liu, H., Ding, Y., Xin, T., & Wang, Y. (2018). Facile synthesis of interconnected mesoporous ZnMn₂O₄ nano-peanuts for Li-storage via distinct structure design. **Materials Research Bulletin**, 107, 468-476..
- [16] - R. Abaira, T. Dammak, A. Matoussi, A. Younes, 2016 Structural and optical properties of zinc oxide doped by V₂O₅ synthesized by solid-state reaction, **Superlattices and Microstructures**, Vol 91 365-374.

