



УДК 546.47;546.713;546.62
DOI <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.10.2024.9>

СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ АЛЮМІНІЙ-ЗАМІЩЕНИХ ШПІНЕЛЕЙ НА ОСНОВІ $ZnMn_2O_4$: СТРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ

С. А. Неділько¹, О. В. Іванов²

Шпінелі є важливими функціональними матеріалами, які активно досліджуються через їхні перспективні властивості в таких галузях, як каталіз, сенсори, акумулятори тощо. Алюміній-заміщені шпінелі на основі $ZnMn_2O_4$ можуть мати покращені властивості порівняно з іншими матеріалами цього класу завдяки їх стабільності, широкому діапазону регулювання ширини забороненої зони та високій пористості. Актуальність роботи підкреслюється необхідністю пошуку нових матеріалів з контрольованими властивостями для використання у високотехнологічних галузях, енергетиці, для адаптації каталізатора під модифікований субстрат.

У статті представлені результати синтезу та комплексного дослідження властивостей алюміній-заміщених шпінелей складу $Zn_{(1-x)}Al_xMn_2O_4$ ($x = 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30$), синтезованих за допомогою золь-гель методу. Для структурної характеристики та визначення фазового складу застосовували методи рентгенівської дифрактометрії (XRD), інфрачервоної спектроскопії (FTIR), спектроскопії дифузного відбиття (DRS) і скануючої електронної мікроскопії (SEM).

Розмір кристалітів оцінено за допомогою рівняння Шеррера. Рентгенофазовий аналіз засвідчив однофазність усіх зразків незалежно від рівня заміщення, що вказує на стабільність отриманих структур. Структурне уточнення проведено за допомогою методу Рітвельда, що продемонструвало високу відповідність експериментальних дифрактограм теоретичним моделям. Встановлено основні параметри елементарної комірки та рентгенівську густину.

Проаналізовано зміну відстаней метал-оксид у координаційних поліедрах.

ІЧ-спектроскопія показала наявність трьох смуг поглинання в діапазоні від 1000 до 385 cm^{-1} для референтного та заміщених зразків із поступовим зсувом у довгохвильову область. Ширина забороненої зони, розрахована за функцією Кубелки-Мунка та графічним методом Тауца, змінюється від 2,76 eV до 2,90 eV при початковому збільшенні заміщення, а потім зменшується до 2,53 eV при подальшому підвищенні концентрації алюмінію.

¹ доктор хімічних наук, професор,
професор кафедри неорганічної хімії
(Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ)
e-mail: snedilko@ukr.net
ORCID: 0000-0001-8946-7915

² аспірант кафедри неорганічної хімії
(Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ)
e-mail: ivanov@knu.ua
ORCID: 0009-0009-4476-409X

SEM дослідження підтвердило високу пористість та розвинену площу поверхні синтезованих зразків, що є важливою характеристикою для можливого застосування цих матеріалів у різних галузях, включно з каталізом та сенсорами.

Ключові слова: шпінелі, золь-гель метод, алюмінієве заміщення, ширина забороненої зони, кристалічна структура.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ALUMINUM-SUBSTITUTED SPINELS BASED ON $ZnMn_2O_4$: STRUCTURE, PROPERTIES, AND APPLICATION PROSPECTS

S. A. Nedilko, O. V. Ivanov

Spinels are important functional materials that are actively researched due to their promising properties in various fields such as catalysis, sensors, and batteries. Aluminum-substituted spinels based on $ZnMn_2O_4$ may exhibit enhanced properties compared to other materials in this class, thanks to their stability, broad tunability of the bandgap, and high porosity. The relevance of this work is underscored by the necessity to search for new materials with controllable properties for use in high-tech industries, particularly in energy applications, to adapt catalysts to modified substrates.

This article presents the results of the synthesis and comprehensive study of the properties of aluminum-substituted spinels with the composition $Zn_{1-x}Al_xMn_2O_4$ ($x = 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30$) synthesized using the sol-gel method. For structural characterization and phase composition determination, X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), and scanning electron microscopy (SEM) methods were employed.

The size of the diffracting crystallites was estimated using the Scherrer equation. X-ray phase analysis confirmed the single-phase nature of all samples regardless of the substitution level, indicating the stability of the obtained structures. Structural refinement was conducted using the Rietveld method, demonstrating a high correspondence between experimental diffractograms and theoretical models. The main parameters of the unit cell and the X-ray density were established, and changes in the metal-oxide distances in the coordination polyhedra were analyzed.

FTIR spectroscopy revealed the presence of three absorption bands in the range of 1000 to 385 cm^{-1} for both reference and substituted samples, with a gradual shift to the long-wavelength region. Bandgap, calculated using the Kubelka-Munk function and Tauc's graphical method, changes from 2.76 eV to 2.90 eV with initial increases in substitution, then decreases to 2.53 eV with further increases in aluminum concentration.

SEM studies confirmed the high porosity and developed surface area of the synthesized samples, which is a crucial characteristic for potential applications of these materials in various fields, including catalysis and sensors.

Key words: spinels, sol-gel method, aluminum substitution, bandgap, crystal structure.

Вступ

Шпінелі, які мають загальну хімічну формулу AB_2O_4 , є важливим класом складних оксидів, що демонструють значну наукову та практичну цінність завдяки своїм різноманітним функціональним властивостям. Складні оксиди перехідних металів зі структурою шпінелі привернули підвищену увагу через свої каталітичні (Valadi & Gholami, 2021) та фотокаталітичні властивості, які роблять їх перспективними для екологічно чистого розщеплення води та деградації органічних забруднювачів під впливом видимого світла (Fierro et al., 2005; Xu et al., 2009; Ding et al., 2009; Cui et al., 2009). Фотокаталітична активність шпінелей визначається їх здатністю генерувати електрон-діркові пари, що дозволяє ефективно взаємодіяти з різними хімічними сполуками.

Крім фотокаталізу, шпінелі є перспективними матеріалами для електрохімічних систем. Завдяки своїй високій електропровідності та стабільності, оксиди зі структурою шпінелі демонструють чудові електрохімічні властивості, що робить їх потенційними кандидатами для застосування в літій-іонних батареях (Yang et al., 2008; Tian & Yuan, 2009; Chen et al., 2010). Високий потенціал інтеркалюючих процесів, разом зі стабільністю структури під час циклічних процесів зарядки-розрядки, забезпечує шпінелям переваги перед іншими матеріалами.

Окрім того, шпінелі демонструють магнітні властивості, які роблять їх цікавими для практичних застосувань (Chen & Sorensen, 1996; Blanco-Gutiérrez et al., 2010). Магнітні наночастинки на основі шпінелей

мають потенціал для використання в біомедичних застосуваннях, таких як магнітна гіпертермія та магнітно-резонансна томографія (Fan et al., 2009), що підсилює інтерес до їх дослідження та вдосконалення.

Таким чином, багатофункціональні шпінелі представляють надзвичайно перспективні матеріали для фотокаталітичних, електрохімічних і магнітних технологій, що підкреслює їх важливу роль у розвитку новітніх наноматеріалів і функціональних систем.

ZnMn₂O₄, як представник класу складних оксидів перехідних металів зі структурою шпінелі, викликає значний інтерес в науковій спільноті через свої унікальні функціональні характеристики. Особливістю цього матеріалу є його здатність демонструвати негативний температурний коефіцієнт опору, що відкриває нові можливості для застосування в електронних компонентах, таких як термосенсиори та елементи, чутливі до температури. Ця властивість робить ZnMn₂O₄ привабливим кандидатом для інтеграції в новітні технології, пов'язані з терморегуляцією та охороною навколишнього середовища (Guillemet-Fritsch et al., 2000).

Крім того, саме ZnMn₂O₄ виявляє потужний потенціал у розробці високострумкових енергоефективних матеріалів для зберігання електричної енергії. У контексті сучасних досліджень, акцент робиться на оптимізації конструкцій і складів, що дозволяє покращити характеристику акумуляторів, підвищуючи їх енергетичну щільність та довговічність (Yang et al., 2008).

Фізичні та хімічні властивості наноматеріалів значною мірою залежать від розмірів частинок та їх морфології. Дослідження наноструктур, зокрема одновимірних (1D) форм, таких як нанопроводи та нанотрубки (Selim et al., 2010; Raj et al., 2024; Almojil et al., 2024), вказує на їхній потенціал у поліпшенні фізичних властивостей матеріалів. Одновимірні наноструктури здатні виявляти аномальні електричні та механічні властивості, які суттєво відрізняються від властивостей матеріалів у мікро- та макромасштабах (Barth et al., 2010; Heiba et al., 2024). Вони демонструють значний вплив на теплопровідність, механічну міцність та оптичні характеристики (Wang, 2000; Xia et al., 2003).

Шпінелі на основі ZnMn₂O₄ можуть діяти як високоактивні каталізатори, здатні ініціювати реакції окиснення та деградації забруднюючих речовин (Shi et al., 2010;

Shang et al., 2023; Almenia et al., 2023; Raj et al., 2024), що робить їх перспективними для екологічних технологій. Поряд із цим, їх застосування в сонячних батареях забезпечує підвищення ефективності перетворення сонячної енергії завдяки оптимізації процесів переносу зарядів і зменшенню втрат енергії (Kronik & Shapira, 1999; Yu et al., 2009).

Частинки ZnMn₂O₄ можуть бути синтезовані з використанням різноманітних методів, кожен з яких має свої особливості та переваги. Серед основних підходів виділяються прямий твердофазний синтез, що включає безпосереднє змішування і подальше спікання вихідних компонентів (Bessekhouad & Trari, 2002; Peiteado et al., 2007). Іншим значущим методом є золь-гель метод, який дозволяє отримати наноб'єкти через послідовний процес гелеутворення і подальшого спалювання (Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) (Peng & Wu, 2009). Також часто застосовується ко-преципітація, що забезпечує одержання однорідних наночастинок шляхом спільного випадання компонентів з розчину (Bessekhouad & Trari, 2002). Гідротермальний метод, що включає реакції в присутності рідини під тиском і при підвищеній температурі, демонструє високу ефективність у синтезі наночастинок (Zhang et al., 2007; Xiao et al., 2009). Кожен з цих методів відкриває можливості для контролю над морфологією та розмірами частинок, що, в свою чергу, впливає на їхні подальші фізичні та хімічні властивості.

Заміщення алюмінієм у структурі шпінелевих оксидів, таких як ZnMn₂O₄, є важливим напрямком досліджень, яке може суттєво впливати на фізичні та хімічні властивості матеріалу. Введення алюмінію в структуру шпінелей може підвищити хімічну стабільність матеріалів, тому що він сам формує складні оксиди зі структурою шпінелі складу Me(II)Al₂O₄ і знаходиться в октаедричних позиціях. Це є критично важливим для застосувань, які потребують високої надійності при довготривалому застосуванні. Алюміній є доступним і екологічно чистим елементом, що робить його привабливим для застосування в технологіях, що потребують оптимізації ресурсів, оскільки може значно знижувати витрати на виробництво та утилізацію.

Отже, ZnMn₂O₄ є багатообіцяючим матеріалом, який, завдяки своїй структурі та специфічним властивостям, надає широкі можливості для використання в інновацій-

них технологіях, що стосуються енергетики, екології та електроніки.

Матеріал і методи

Для синтезу шпінелей було обрано золь-гель метод, оскільки він забезпечує отримання шихти високої гомогенності. Ця методика дозволяє проводити синтез при нижчих температурах у порівнянні з класичним твердофазним методом, що сприяє формуванню нанокристалітів. Для синтезу було використано розчини $Zn(NO_3)_2$ (0,97С), $Mn(NO_3)_2$ (1,12С) та $Al(NO_3)_3$ (0,54С). Кількість лимонної кислоти розраховано за співвідношенням 1 моль кислоти на 1 моль загальної кількості катіонів металів.

Розраунок кількостей речовин для приготування прекурсорів було проведено на 5 г кінцевого зразку (табл. 1).

Відміряні кількості прекурсорів були перенесені в термостійкий скляний стакан об'ємом 500 мл, після чого об'єм розчину довели до 200 мл. Суміш нагрівали на плитці з магнітним перемішувачем до повного розчинення лимонної кислоти. Надалі отриманий розчин було перелито у скловуглецевий конус №3 для подальшого упарювання. У процесі упарювання розчин поступово

ставав більш в'язким. Після висушування температуру підвищили до 300 °С для здійснення процесу горіння.

Отриману шихту подрібнили у ступці та помістили в піч, де проводили випалювання органічної складової при температурі 400 °С протягом 5 годин. Подальший відпал синтезованого та прожареного прекурсорів здійснювали при 600 °С протягом 5 годин з доступом повітря.

Для комплексного дослідження структурних властивостей синтезованих матеріалів, а також для визначення їх фазового складу, було використано сучасні аналітичні методи. Зокрема, застосовували рентгенівську дифрактометрію (XRD) для вивчення кристалічної структури й ідентифікації фаз. Інфрачервона спектроскопія з використанням перетворення Фур'є (FTIR) дозволила отримати додаткову інформацію про будову координаційних поліедрів. Спектроскопія дифузного відбиття (DRS) була застосована для дослідження оптичних властивостей, зокрема для визначення енергетичної ширини забороненої зони та оцінки можливостей матеріалів у фотокаталітичних або інших оптоелектронних застосуваннях. Для

Таблиця 1

Об'єми вихідних розчинів для приготування прекурсорів

	V $Zn(NO_3)_2$, мл	V $Mn(NO_3)_2$, мл	V $Al(NO_3)_3$, мл	m (Лим. кис.), г
$ZnMn_2O_4$	21,54	37,32	-	13,23
$Zn_{0,95}Al_{0,05}Mn_2O_4$	20,63	37,62	1,97	13,34
$Zn_{0,90}Al_{0,10}Mn_2O_4$	19,71	37,93	3,96	13,44
$Zn_{0,85}Al_{0,15}Mn_2O_4$	18,76	38,24	5,99	13,56
$Zn_{0,80}Al_{0,20}Mn_2O_4$	17,81	38,56	8,06	13,67
$Zn_{0,75}Al_{0,25}Mn_2O_4$	16,83	38,88	10,15	13,78
$Zn_{0,70}Al_{0,30}Mn_2O_4$	15,84	39,21	12,29	13,90

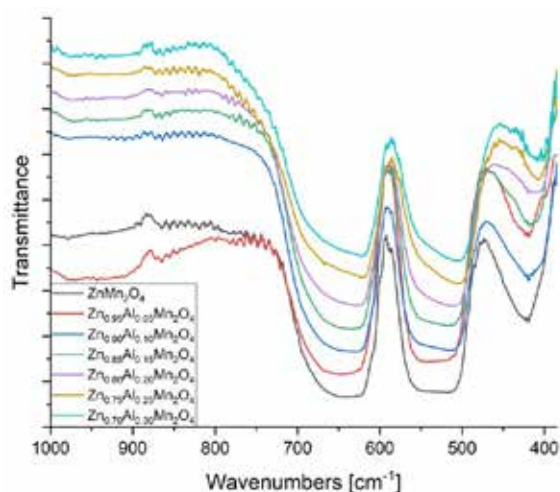


Рис. 1. ІЧ спектри досліджуваних шпінелей

вивчення морфології поверхні та топографії зразків було використано скануючу електронну мікроскопію (SEM), яка забезпечила високоточні зображення мікроструктури, дозволяючи оцінити розмір, форму і розподіл частинок у матеріалі. Поєднання цих методів дозволяє отримати детальну характеристику матеріалів, що важливо для подальшого вдосконалення синтезу та оптимізації властивостей для конкретних застосувань.

Результати та обговорення

ІЧ спектроскопія. Зйомка проводилась на Perkin Elmer SPECTRUM BX FT-IR в діапазоні 1000–385 cm^{-1} з кроком 0,2 cm^{-1} за кімнатної температури в спектрально чистому KBr. На графіку представлені ІЧ спектри для чистої $ZnMn_2O_4$ та заміщених зразків (рис. 1).

В діапазоні 400–700 cm^{-1} спостерігається три смуги поглинання, які відповідають поглинанню зв'язків Me-O T_d та Me-O O_h (Patra et al., 2019). Ці піки пов'язані з коливаннями зв'язків метал-оксид і відображають специфічні структурні особливості матеріалу. Конкретна кількість і інтенсивність піків можуть змінюватися в залежності від умов синтезу, якості зразка та наявності домішок. При збільшенні ступеня заміщення (від 0 до 0,30), спостерігається поступовий зсув максимумів смуг поглинання в більш довгохвильову область 638 cm^{-1} – 620 cm^{-1} ; 530 cm^{-1} – 505 cm^{-1} ; 420 cm^{-1} – 404 cm^{-1} , що може бути пов'язано зі зменшенням середнього ступеня окиснення Mn.

Рентгенофазовий аналіз. Для фазового та структурного аналізу використовувався рентгенівський дифрактометр Shimadzu XRD-6000. Дані отримані з використанням гальмівного випромінювання Cu K_α ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.54056 \text{ \AA}$) за напруги 35 кВ та сили струму 30 мА, $2\theta = 5\text{--}70^\circ$, кроком $0,02^\circ$ та витримкою 1 с/точку. Ідентифікацію фаз отриманих зразків проведено за допомогою програми Match! 3.0, обробку дифрактограм проведено методом Рітвельда за допомогою пакету програм FullProf Suite. Розрахунок розмірів дифрагуючих кристалітів було проведено за формулою Шерера.

Отримані фази ідентифіковано як гетероліт (COD 96-901-2843). На рис. 2 показано результати уточнення структури за методом Рітвельда. Процес уточнення полягає в мінімізації відмінностей дифракційної картини між відзнятими дифрактограмами серії та розрахованими програмним мето-

дом. Сумарні результати обробки дифрактограм наведено в табл. 2.

Малі значення параметру χ^2 (1,35–1,96) та R фактори вказують на високий рівень співпадіння експериментальних даних та розрахованих шаблонів для (I41/amd) тетрагональної системи.

Проаналізувавши динаміку зміни відстані Me-O в екваторіальних та аксіальних положеннях октаедричних координаційних поліедрів, можна зробити висновок, що вона зменшується зі збільшенням рівня заміщення. При цьому спостерігається поступове зменшення дисторсії поліедрів.

Спектроскопія дифузного відбиття (UV-VIS-NIR).

Проведена спектроскопія дифузного відбиття для серії зразків $x = 0 - 0,30$. Зйомка проводилась на спектрофотометрі Shimadzu UV 2600i в діапазоні довжин хвиль від 200 нм (UV) до 1400 нм (NIR) з кроком 1 нм. В якості джерел випромінювання використовувались дейтерієва лампа SPD-M20A 20 Вт (200–400 нм) та вольфрамово-галогенова лампа 60 Вт (400–1400 нм). В якості еталону порівняння використовувався спектрально чистий BaSO_4 . Загальний погляд на спектри (рис. 3) серії, що зі збільшенням ступеню заміщення, зростає рівень відбиття на всьому діапазоні досліджуваного спектру.

Спостерігається різке збільшення відбиття усієї серії зразків від 400 нм до 1400 нм, тому зразки мають коричневий колір. Для опису порошків було використано функцію Кубелки-Мунка. Значення ширини забороненої зони (ШЗЗ) визначали методом Тауца. Результати наведено в табл. 3.

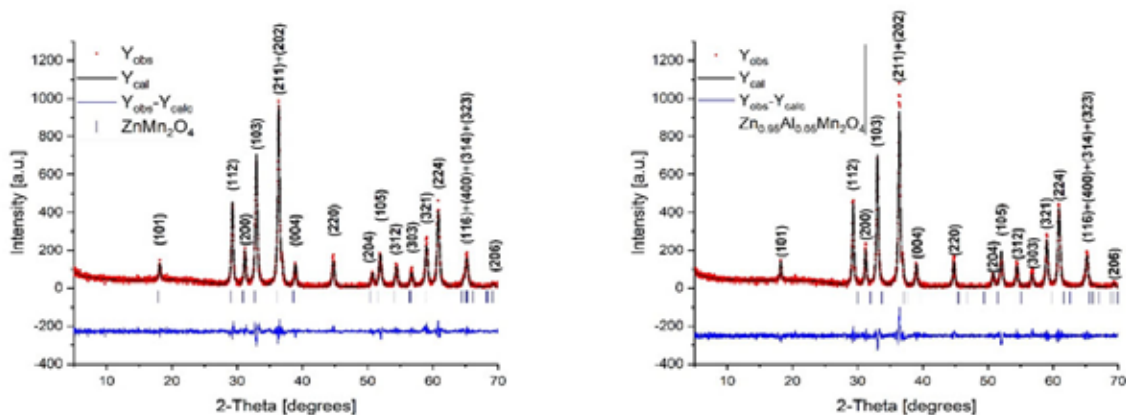


Рис. 2. Графічне відображення результатів уточнення методом Рітвельда

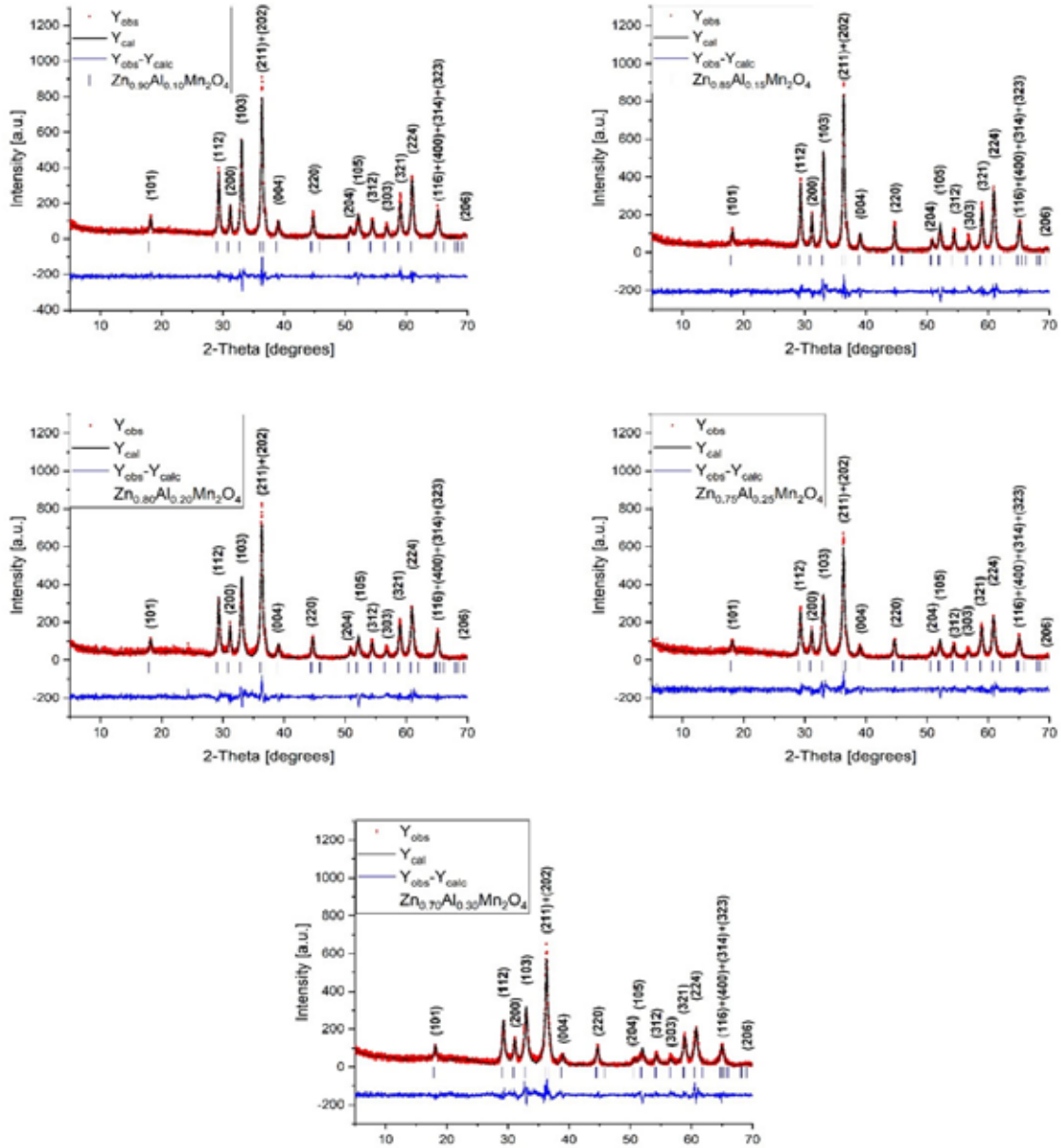


Рис. 2. Графічне відображення результатів уточнення методом Рітвельда

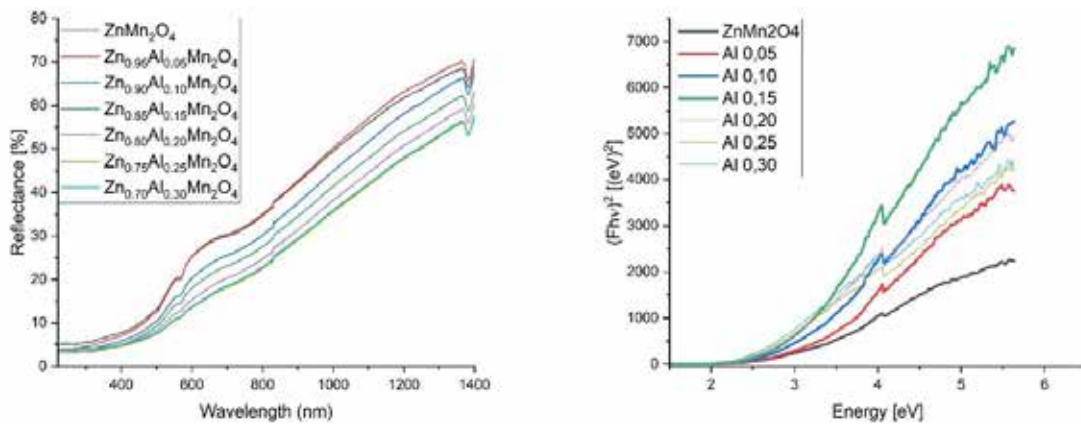


Рис. 3. Спектри дифузного відбиття серії зразків та результати обробки їх за допомогою функції Кубелки-Мунка

Таблиця 2

R фактори та кристалографічні параметри досліджуваних зразків

	$ZnMn_2O_4$	$Zn_{0.95}Al_{0.05}Mn_2O_4$	$Zn_{0.90}Al_{0.10}Mn_2O_4$	$Zn_{0.85}Al_{0.15}Mn_2O_4$	$Zn_{0.80}Al_{0.20}Mn_2O_4$	$Zn_{0.75}Al_{0.25}Mn_2O_4$	$Zn_{0.70}Al_{0.30}Mn_2O_4$
141/amd (141) – tetragonal							
Просторова група							
Параметри комірки	a=5,7100 Å	a=5,7271(2) Å	a=5,7115(2) Å	a=5,7148(2) Å	a=5,7173(3) Å	a=5,7206(3) Å	a=5,7270 Å
	c=9,2243 Å	c=9,2346(5) Å	c=9,1875(6) Å	c=9,1872(6) Å	c=9,1833(7) Å	c=9,1914(8) Å	c=9,2205 Å
	c/a=1,6155	c/a=1,6124	c/a=1,6086	c/a=1,6076	c/a=1,6062	c/a=1,6067	c/a=1,6100
	V=300,75 Å ³	V=302,89(2) Å ³	V=299,71(2) Å ³	V=300,04(2) Å ³	V=300,18(3) Å ³	V=300,79(3) Å ³	V=302,42 Å ³
Розрахункова густина, [g/cm ³]	5,290	5,248	5,205	5,163	5,120	5,078	5,036
Мінімальний розмір дифрагуючих кристалітів, [нм]	25	31	28	30	26	22	21
Бреґівський R-фактор, R _B (%)	4,44	4,45	4,13	4,57	5,50	6,33	6,74
R _F -фактор, R _F (%)	4,62	4,33	4,78	4,68	5,85	6,50	5,95
Профільне значення R, R _p (%)	10,3	11,4	11,5	12,2	12,6	12,7	14,3
Зважене профільне значення R, R _{wp} (%)	14,8	15,6	16,1	17,0	17,2	17,3	19,0
Хі квадрат, χ ² (%)	1,35	1,46	1,54	1,71	1,71	1,61	1,96
Очікуване значення R, R _{exp} (%)	12,73	12,94	13,02	12,96	13,15	13,65	13,58
O _e , [Å]	1,9456	1,9162	1,9359	1,9083	1,9146	1,9071	1,9078
O _a , [Å]	2,2532	2,2403	2,2576	2,2213	2,2006	2,1884	2,1809
Викривлення O _h , 10 ⁻⁴	56,155	56,996	55,088	53,729	45,044	43,912	41,472
T _d , [Å]	1,9508	2,011	1,9541	2,0142	2,0209	2,043	2,0589
Викривлення T _d , 10 ⁻⁴	0,001	0	0,001	-0,001	-0,001	0	0

Таблиця 3

Залежність ШЗЗ від ступеню заміщення (x)

x, %	0	5	10	15	20	25	30
ШЗЗ, eV	2,76	2,81	2,84	2,90	2,64	2,53	2,59

Динаміка зміни ШЗЗ у серії зразків може вказувати на утворення домішкової фази (починаючи з $x = 0,15 - 0,20$), яка не фіксується на рентгенофазовому аналізі через незначний вміст та має меншу ШЗЗ або призводить до появи додаткових енергетичних рівнів.

Скануюча електронна мікроскопія. Загальна морфологія зразків була оцінена за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) (рис. 4). Можна бачити, що зразки мають аморфну структуру, дуже високу пористість та питому площу поверхні. Ці властивості є дуже важливими для використання матеріалів в каталізі та літій-іонних акумуляторах, оскільки забезпечує високу площу контакту та мінімальну зміну гравіметричної густини матеріалу при зміні температури та інтеркаляції літію в матрицю.

Висновки

Проведені експериментальні дослідження показали, що часткове заміщення цинку на алюміній у структурі $Zn_{(1-x)}Al_xMn_2O_4$ не призводить до руйнування кристалічної ґратки шпінелі. Це свідчить про можливість утворення стабільних твердих розчинів заміщення в досліджуваній системі. Заміщення до 30% Zn на Al не лише зберігає шпінельну структуру, але й сприяє поступовим змінам параметрів кристалічної ґратки, що дозволяє контролювати фізико-хімічні властивості матеріалу.

Такі зміни у структурі відкривають нові можливості для програмованого синтезу матеріалів з бажаними характеристиками. Це є надзвичайно важливим, оскільки дозволяє оптимізувати матеріали для специфічних застосувань, таких як каталіз або

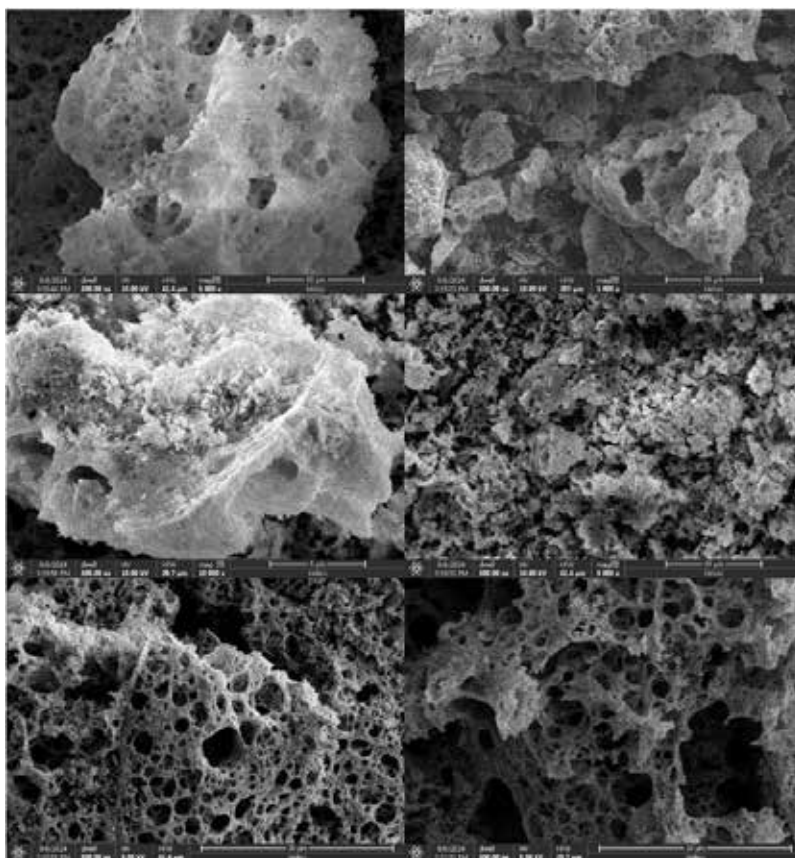


Рис. 4. SEM $Zn_{0.95}Al_{0.5}Mn_2O_4$ (верхній ряд), $Zn_{0.95}Al_{0.5}Mn_2O_4$ (середній ряд), $Zn_{0.95}Al_{0.5}Mn_2O_4$ (нижній ряд)

використання в енергоємких акумуляторах. Плавне корегування морфології та інших характеристик завдяки керованому заміщенню робить ці матеріали перспективними для створення ефективних каталітичних систем і електродів, здатних накопичувати та зберігати енергію з високою ефективністю.

Список використаної літератури

- Almenia S.H., Ismail A.A., Alzahrani K.A., Aljahdali M. Design of mesoporous heterojunction $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ photocatalyst with superior photocatalytic degradation of tetracycline. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*. 2023. Vol. 438. P. 114507. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114507>.
- Almojil S.F., Ali M.A., Almohana A.I., Alali A.F., Almoalimi K.T., Althahban S., Sharma K., Ahmed A.N. Constructing a $\text{ZnO}/\text{CuCo}_2\text{O}_4$ p-n heterojunction photocatalyst for efficiently hexavalent chromium-phenol detoxification and nitrogen fixation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2023. Vol. 172. P. 111057. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.111057>.
- Barth S., Hernandez-Ramirez F., Holmes J.D., Romano-Rodriguez A. Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors. *Progress in Materials Science*. 2010. Vol. 55. P. 563–627. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.02.001>.
- Bessekhouad Y., Trari M. Photocatalytic hydrogen production from suspension of spinel powders AMn_2O_4 (A = Cu and Zn). *International Journal of Hydrogen Energy*. 2002. Vol. 27. P. 357–362. [https://doi.org/10.1016/s0360-3199\(01\)00159-8](https://doi.org/10.1016/s0360-3199(01)00159-8).
- Blanco-Gutiérrez V., Torralvo-Fernández M.J., Sáez-Puche R. Magnetic behavior of ZnFe_2O_4 nanoparticles: Effects of a solid matrix and the particle size. *Journal of Physical Chemistry C*. 2010. Vol. 114. P. 1789–1795. [https://doi.org/10.1016/s0360-3199\(01\)00159-8](https://doi.org/10.1016/s0360-3199(01)00159-8).
- Chen J.P., Sorensen C.M. Size-dependent magnetic properties of MnFe_2O_4 fine particles synthesized by coprecipitation. *Physical Review B*. 1996. Vol. 54. P. 9288–9296. <https://doi.org/10.1103/physrevb.54.9288>.
- Chen Y.C., Xie K., Pan Y., Zheng C.M. Effect of calcination temperature on the electrochemical performance of nanocrystalline LiMn_2O_4 prepared by a modified resorcinol-formaldehyde route. *Solid State Ionics*. 2010. Vol. 181. P. 1445–1450. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.08.011>.
- Cui B., Lin H., Liu Y.Z., Li J.B., Sun P., Zhao X.C., Liu C.J. Photophysical and photocatalytic properties of core-ring structured NiCo_2O_4 nanoplatelets. *Journal of Physical Chemistry C*. 2009. Vol. 113. P. 14083–14087. <https://doi.org/10.1021/jp900028t>.
- Ding D.W., Long M., Cai W.M., Wu Y.H., Wu D.Y., Chen C. In situ synthesis of photocatalytic CuAl_2O_4 -Cu hybrid nanorod arrays. *Chemical Communications*. 2009. Vol. 24. P. 3588–3590. <https://doi.org/10.1039/B903865E>.
- Fan H.M., Yi J.B., Yang Y., Kho K.W., Tan H.R., Shen Z.X., Ding J., Sun X.W., Olivo M.C., Feng Y.P. Single-crystalline MFe_2O_4 nanotubes/nanorings synthesized by thermal transformation process for biological applications. *ACS Nano*. 2009. Vol. 3. P. 2798–2808. <https://doi.org/10.1021/nn9006797>.
- Ferraris G., Fierro G., Jacono M.L., Inversi M., Dragone R. A study of the catalytic activity of cobalt-zinc manganites for the reduction of NO by hydrocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2002. Vol. 36. P. 251–260. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00289-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00289-2).
- Fierro G., Jacono M.L., Dragone R., Ferraris G., Andreozzi G.B., Graziani G. Fe-Zn manganite spinels and their carbonate precursors: Preparation, characterization and catalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.10.007>.
- Guillemet-Fritsch S., Chanel C., Sarrias J., Bayonne S., Rousset A., Alcobé X., Martínez Sarrión M.L. Structure, thermal stability and electrical properties of zinc manganites. *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 128. P. 233–242. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00340-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00340-9).
- Heiba Z.K., Ghannam M.M., Abdellatif M., Badawi A., Mohamed M.B. Structural, optical and shielding properties of transition metals (R: Mg, Sn and Bi) doped nano ZnMn_2O_4 : A comparative study. *Optical Materials*. 2024. Vol. 152. P. 115511. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115511>.
- Kronik L., Shapira Y. Surface photovoltage phenomena: Theory, experiment, and applications. *Surface Science Reports*. 1999. Vol. 37. P. 1–206. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(99\)00002-3](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(99)00002-3).
- Patra P., Naik I., Bhatt H., Kaushik S.D. Structural, infrared spectroscopy and magnetic properties of spinel ZnMn_2O_4 . *Physica B: Condensed Matter*. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.08.005>.

- Peiteado M., Caballero A.C., Makovec D. Diffusion and reactivity of ZnO-MnOx system. *Journal of Solid State Chemistry*. 2007. Vol. 180. P. 2459–2464. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.07.001>.
- Peng H.Y., Wu T. Nonvolatile resistive switching in spinel ZnMn₂O₄ and ilmenite ZnMnO₃. *Applied Physics Letters*. 2009. Vol. 95. P. 152106. <https://doi.org/10.1063/1.3249630>.
- Raj S., Manna R., Samanta A.N. Spinel ZnMn₂O₄ nanosphere for the efficient sulfamethazine degradation under visible light irradiation and photoelectrochemical study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2024. Vol. 12. P. 112277. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112277>.
- Selim M.M., Deraz N.M., Elshafey O.I., El-Asmy A.A. Synthesis, characterization and physicochemical properties of nanosized Zn/Mn oxides system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 506. P. 541–547. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.180>.
- Shang J., Zhang T., Li X., Luo Y., Feng D., Cheng X. Mn₃O₄-ZnMn₂O₄/SnO₂ nanocomposite activated peroxymonosulfate for efficient degradation of ciprofloxacin in water. *Separation and Purification Technology*. 2023. Vol. 311. P. 123342. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2024.105533>.
- Shi R., Wang Y.J., Li D., Xu J., Zhu Y.F. Synthesis of ZnWO₄ nanorods with [100] orientation and enhanced photocatalytic properties. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010. Vol. 100. P. 173–178. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.07.027>.
- Tian L., Yuan A.B. Electrochemical performance of nanostructured spinel LiMn₂O₄ in different aqueous electrolytes. *Journal of Power Sources*. 2009. Vol. 192. P. 693–697. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.03.002>.
- Valadi F.M., Gholami M.R. Synthesis of CuCo₂O₄/BiVO₄ composites as promising and efficient catalysts for 4-nitrophenol reduction in water: Experimental and theoretical study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. Vol. 9. P. 105408. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105408>.
- Wang Z.L. Characterizing the structure and properties of individual wirelike nanoentities. *Advanced Materials*. 2000. Vol. 12. P. 1295–1298. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200009\)12:17<1295::AID-DMA1295>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200009)12:17<1295::AID-DMA1295>3.0.CO;2-B).
- Xia Y.N., Yang P.D., Sun Y.G., Wu Y.Y., Mayers B., Gates B., Yin Y.D., Kim F., Yan H.Q. One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications. *Advanced Materials*. 2003. Vol. 15. P. 353–389. <https://doi.org/10.1002/adma.200390087>.
- Xiao L.F., Yang Y.Y., Yin J., Li Q., Zhang L.Z. Low temperature synthesis of flower-like ZnMn₂O₄ superstructures with enhanced electrochemical lithium storage. *Journal of Power Sources*. 2009. Vol. 194. P. 1089–1093. <https://doi.org/10.1039/C3TA13511J>.
- Xu S.H., Feng D.L., Shangguan W.F. Preparations and photocatalytic properties of visible-light-active zinc ferrite-doped TiO₂ photocatalyst. *Journal of Physical Chemistry C*. 2009. Vol. 113. P. 463–467. <https://doi.org/10.1021/jp806704y>.
- Yang Y.Y., Zhao Y.Q., Xiao L.F., Zhang L.Z. Nanocrystalline ZnMn₂O₄ as a novel lithium-storage material. *Electrochemical Communications*. 2008. Vol. 10. P. 1117–1120. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.05.026>.
- Yu K.H., Chen J.H. Enhancing solar cell efficiencies through 1-D nanostructures. *Nanoscale Research Letters*. 2009. Vol. 4. P. 1–10. <https://doi.org/10.1007/s11671-008-9200-y>.
- Zhang X.D., Wu S.Z., Zang J., Li D., Zhang Z.D. Hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline Zn-Mn spinel. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2007. Vol. 68. P. 1583–1590. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.03.044>.

References

- Almenia, S.H., Ismail, A.A., Alzahrani, K.A., & Aljahdali, M. (2023). Design of mesoporous heterojunction CuCo₂O₄/Co₃O₄ photocatalyst with superior photocatalytic degradation of tetracycline. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 438, 114507. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114507> [in English].
- Almojil, S.F., Ali, M.A., Almohana, A.I., Alali, A.F., Almoalimi, K.T., Althahban, S., Sharma, K., & Ahmed, A.N. (2023). Constructing a ZnO/CuCo₂O₄ p-n heterojunction photocatalyst for efficiently hexavalent chromium-phenol detoxification and nitrogen fixation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 172, 111057. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.111057> [in English].
- Barth, S., Hernandez-Ramirez, F., Holmes, J.D., & Romano-Rodriguez, A. (2010). Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors. *Progress in Materials Science*, 55, 563–627. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.02.001> [in English].

Bessekhouad, Y., & Trari, M. (2002). Photocatalytic hydrogen production from suspension of spinel powders AMn_2O_4 (A = Cu and Zn). *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 357–362. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00159-8](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00159-8) [in English].

Blanco-Gutiérrez, V., Torralvo-Fernández, M.J., & Sáez-Puche, R. (2010). Magnetic behavior of ZnFe_2O_4 nanoparticles: Effects of a solid matrix and the particle size. *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 1789–1795. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00159-8](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00159-8) [in English].

Chen, J.P., & Sorensen, C.M. (1996). Size-dependent magnetic properties of MnFe_2O_4 fine particles synthesized by coprecipitation. *Physical Review B*, 54, 9288–9296. <https://doi.org/10.1103/physrevb.54.9288> [in English].

Chen, Y.C., Xie, K., Pan, Y., & Zheng, C.M. (2010). Effect of calcination temperature on the electrochemical performance of nanocrystalline LiMn_2O_4 prepared by a modified resorcinol-formaldehyde route. *Solid State Ionics*, 181, 1445–1450. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.08.011> [in English].

Cui, B., Lin, H., Liu, Y.Z., Li, J.B., Sun, P., Zhao, X.C., & Liu, C.J. (2009). Photophysical and photocatalytic properties of core-ring structured NiCo_2O_4 nanoplatelets. *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 14083–14087. <https://doi.org/10.1021/jp900028t> [in English].

Ding, D.W., Long, M., Cai, W.M., Wu, Y.H., Wu, D.Y., & Chen, C. (2009). In situ synthesis of photocatalytic CuAl_2O_4 -Cu hybrid nanorod arrays. *Chemical Communications*, 24, 3588–3590. <https://doi.org/10.1039/B903865E> [in English].

Fan, H.M., Yi, J.B., Yang, Y., Kho, K.W., Tan, H.R., Shen, Z.X., Ding, J., Sun, X.W., Olivo, M.C., & Feng, Y.P. (2009). Single-crystalline MFe_2O_4 nanotubes/nanorings synthesized by thermal transformation process for biological applications. *ACS Nano*, 3, 2798–2808. <https://doi.org/10.1021/nn9006797> [in English].

Ferraris, G., Fierro, G., Jacono, M.L., Inversi, M., & Dragone, R. (2002). A study of the catalytic activity of cobalt-zinc manganites for the reduction of NO by hydrocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36, 251–260. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00289-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00289-2) [in English].

Fierro, G., Jacono, M.L., Dragone, R., Ferraris, G., Andreozzi, G.B., & Graziani, G. (2005). Fe-Zn manganite spinels and their carbonate precursors: Preparation, characterization and catalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.10.007> [in English].

Guillemet-Fritsch, S., Chanel, C., Sarrias, J., Bayonne, S., Rousset, A., Alcobe, X., & Martinez Sarrión, M.L. (2000). Structure, thermal stability and electrical properties of zinc manganites. *Solid State Ionics*, 128, 233–242. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00340-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00340-9) [in English].

Heiba, Z.K., Ghannam, M.M., Abdellatif, M., Badawi, A., & Mohamed, M.B. (2024). Structural, optical and shielding properties of transition metals (R: Mg, Sn and Bi) doped nano ZnMn_2O_4 : A comparative study. *Optical Materials*, 152, 115511. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115511> [in English].

Kronik, L., & Shapira, Y. (1999). Surface photovoltage phenomena: Theory, experiment, and applications. *Surface Science Reports*, 37, 1–206. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(99\)00002-3](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(99)00002-3) [in English].

Patra, P., Naik, I., Bhatt, H., & Kaushik, S.D. (2019). Structural, infrared spectroscopy and magnetic properties of spinel ZnMn_2O_4 . *Physica B: Condensed Matter*. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.08.005> [in English].

Peiteado, M., Caballero, A.C., & Makovec, D. (2007). Diffusion and reactivity of ZnO-MnO_x system. *Journal of Solid State Chemistry*, 180, 2459–2464. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.07.001> [in English].

Peng, H.Y., & Wu, T. (2009). Nonvolatile resistive switching in spinel ZnMn_2O_4 and ilmenite ZnMnO_3 . *Applied Physics Letters*, 95, 152106. <https://doi.org/10.1063/1.3249630> [in English].

Raj, S., Manna, R., & Samanta, A.N. (2024). Spinel ZnMn_2O_4 nanosphere for the efficient sulfamethazine degradation under visible light irradiation and photoelectrochemical study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12, 112277. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112277> [in English].

Selim, M.M., Deraz, N.M., Elshafey, O.I., & El-Asmy, A.A. (2010). Synthesis, characterization and physicochemical properties of nanosized Zn/Mn oxides system. *Journal of Alloys and Compounds*, 506, 541–547. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.180> [in English].

Shang, J., Zhang, T., Li, X., Luo, Y., Feng, D., & Cheng, X. (2023). Mn₃O₄-ZnMn₂O₄/SnO₂ nanocomposite activated peroxymonosulfate for efficient degradation of ciprofloxacin in water. *Separation and Purification Technology*, 311, 123342. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2024.105533> [in English].

Shi, R., Wang, Y.J., Li, D., Xu, J., & Zhu, Y.F. (2010). Synthesis of ZnWO₄ nanorods with [100] orientation and enhanced photocatalytic properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100, 173–178. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.07.027> [in English].

Tian, L., & Yuan, A.B. (2009). Electrochemical performance of nanostructured spinel LiMn₂O₄ in different aqueous electrolytes. *Journal of Power Sources*, 192, 693–697. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.03.002> [in English].

Valadi, F.M., & Gholami, M.R. (2021). Synthesis of CuCo₂O₄/BiVO₄ composites as promising and efficient catalysts for 4-nitrophenol reduction in water: Experimental and theoretical study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105408. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105408> [in English].

Wang, Z.L. (2000). Characterizing the structure and properties of individual wirelike nanoentities. *Advanced Materials*, 12, 1295–1298. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200009\)12:17<1295::AID-DMA1295>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200009)12:17<1295::AID-DMA1295>3.0.CO;2-B) [in English].

Xia, Y.N., Yang, P.D., Sun, Y.G., Wu, Y.Y., Mayers, B., Gates, B., Yin, Y.D., Kim, F., & Yan, H.Q. (2003). One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications. *Advanced Materials*, 15, 353–389. <https://doi.org/10.1002/adma.200390087> [in English].

Xiao, L.F., Yang, Y.Y., Yin, J., Li, Q., & Zhang, L.Z. (2009). Low temperature synthesis of flower-like ZnMn₂O₄ superstructures with enhanced electrochemical lithium storage. *Journal of Power Sources*, 194, 1089–1093. <https://doi.org/10.1039/C3TA13511J> [in English].

Xu, S.H., Feng, D.L., & Shangguan, W.F. (2009). Preparations and photocatalytic properties of visible-light-active zinc ferrite-doped TiO₂ photocatalyst. *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 463–467. <https://doi.org/10.1021/jp806704y> [in English].

Yang, Y.Y., Zhao, Y.Q., Xiao, L.F., & Zhang, L.Z. (2008). Nanocrystalline ZnMn₂O₄ as a novel lithium-storage material. *Electrochemical Communications*, 10, 1117–1120. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.05.026> [in English].

Yu, K.H., & Chen, J.H. (2009). Enhancing solar cell efficiencies through 1-D nanostructures. *Nanoscale Research Letters*, 4, 1–10. <https://doi.org/10.1007/s11671-008-9200-y> [in English].

Zhang, X.D., Wu, S.Z., Zang, J., Li, D., & Zhang, Z.D. (2007). Hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline Zn-Mn spinel. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, 1583–1590. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.03.044> [in English].

Отримано: 22.10.2024

Прийнято: 18.11.2024