

УДК 54.057; 546.763; 54.061; 54-165.3

**<sup>1</sup>Матаев Мухаметкали Мусагалиевич,**  
д.х.н., профессор

**Mukhametkali Musagalievich Mataev,**  
doctor of chemical sciences, professor

**<sup>2</sup>Патрин Геннадий Семенович,**  
д.х.н., профессор

**Gennady Semenovich Patrin,**  
doctor of chemical sciences, professor

**<sup>3</sup>Сейтбекова Карима Жайсанбековна,**  
к.х.н.,

**Karima Zhaisanbekovna Seitbekova,**  
candidate of chemical sciences

**<sup>1</sup>Турсинова Жанар Ылиясовна,**  
к.х.н.,

**Tursinova Zhanar Yliasovna,**  
candidate of chemical sciences

**<sup>1</sup>Нурбекова Маржан Абдыжапаровна,**  
к.х.н.,

**Nurbekova Marzhan Abdyzhaparovna,**  
candidate of chemical sciences

**<sup>1</sup>Абдраимова Молдир Рашидовна,**  
к.х.н.,

**Abdraimova Moldir Rashidovna,**  
candidate of chemical sciences

**<sup>1</sup>Куандык Бальжан Бауыржанкызы,**  
аспирант

**Kuandyk Balzhan Bauyrzhankyzy,**  
postgraduate student

**<sup>1</sup>Жайсанбаева Молдир Ержанкызы, соискатель.,**  
**Zhaisanbayeva Moldir Erzhankyzy, applicant**

*<sup>1</sup>Казахский национальный женский педагогический Университет*  
*Kazakh National Women's Pedagogical University*

*<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет*  
*Siberian Federal University*

*<sup>3</sup>Казахский национальный педагогический университет имени Абая*  
*Kazakh National Pedagogical University named after Abay*

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ШПИНЕЛЬНО-ПЕРОВКСИТНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

### METHOD OF PRODUCTION AND RESEARCH OF STRUCTURE OF SPINEL-PEROVSKITE COMPOSITE MATERIAL

### ШПИНЕЛЬ-ПЕРОВКСИТТИК КОМПОЗИЦИЯЛЫК МАТЕРИАЛДЫН ТҮЗҮЛҮШҮН АЛУУ ЖАНА ИЗИЛДӨӨ МЕТОДУ

**Аннотация.** В данной статье рассматриваются композиционный материал, синтезированный из карбоната кобальта и оксида лантана, оксида хрома и марганца. Фазовый состав, кристаллические параметры решеток и тип кристаллической системы были изучены рентгеновским методом. По результатам рентгенофазового исследования было установлено, что синтезированный образец представляют собой двухфазный композит хромита кобальта и манганита лантана в разных количествах. Манганит лантана в композитном материале сформирован в ромбической симметрии со следующими параметрами кристаллических решеток:  $a=5.5213$ ,  $b=5.4851$ ,  $c=7.770\text{Å}$ ,  $Z=4$ , а хромит кобальта синтезирован в кубической симметрии со следующими параметрами кристаллических решеток:  $a=8.3306$ ,  $b=8.3306$ ,  $c=8.3306\text{Å}$ ,  $Z=8$ .

**Ключевые слова:** комплекс хрома, манганит, композит, золь-гель процесс, кристаллические структуры, шпинель, перовскит, мультиферроичные оксиды.

**Аннотация.** Бул макалада кобальт карбонатынан жана лантан оксидинен, хром оксидинен жана марганецтен синтезделген курамдуу материал каралат. Фазалык курамы, торлордун кристаллдык параметрлери жана кристалл тутумунун түрү рентген ыкмасы менен изилденген. Рентген-фазалык изилдөөнүн жыйынтыгы боюнча, синтезделген үлгү кобальт хромит жана лантан манганитинин ар кандай көлөмдөгү эки фазалуу курамы экендиги аныкталды. Манганит лантана нарын композитном материалда түзүлгөн ош ромбическая симметриялуу менен төмөнкү параметрлер кристаллических торлордун:  $a=5.5213$ ,  $b=5.4851$ ,  $c=7.770\text{ Å}$ ,  $Z=4$ , а хромит кобальттын синтезделген нарын кубической симметриялуу менен төмөнкү параметрлер кристаллических торлордун:  $a=8.3306$ ,  $b=8.3306$ ,  $c=8.3306\text{ Å}$ ,  $Z=8$ .

**Негизги сөздөр:** хром комплекси, манганит, композит, золь-гель процесси, кристаллдык структуралар, шпинель, перовскит, көп темир оксиддери.

**Abstract.** This article discusses a composite material synthesized from cobalt carbonate and lanthanum oxide, chromium oxide and manganese. The phase composition, crystal parameters of the lattices and the type of crystal system were studied by X-ray method. According to the results of the X-ray phase study, it was found that the synthesized sample is a two-phase composite of cobalt chromite and lanthanum manganite in different quantities. Lanthanum manganite in the composite material is formed in rhombic symmetry with the following parameters of crystal lattices:  $a=5.5213$ ,  $b=5.4851$ ,  $c=7.770\text{Å}$ ,  $Z=4$ , and cobalt chromite is synthesized in cubic symmetry with the following parameters of crystal lattices:  $a=8.3306$ ,  $b=8.3306$ ,  $c=8.3306\text{Å}$ ,  $Z=8$ .

**Keywords:** chromium complex, manganite, composite, sol-gel process, crystal structures, spinel, perovskite, multiferroic oxides.

Смешанные магнитоэлектрические композиты, обладающие способностью взаимно преобразовывать магнитное и электрическое поля (магнитоэлектрический эффект), перспективны для разработки электронных устройств нового поколения. Чаще всего исследователи изучают магнитоэлектрические свойства композитов, которые состоят из фазы со структурой шпинели и сегнетоэлектрической фазы со структурой перовскита [1].

Соединения, относящиеся к классу сложных оксидных материалов, интенсивно исследовались. Сложные оксиды привлекательны для применения своей химической инертностью и стабильностью. Создание материалов на основе различных оксидов позволяет получать как чисто магнитные, так и мультиферроичные соединения [2].

Большой интерес представляют гетерогенные среды с развитыми интерфейсами между мезоскопическими структурными элементами, например, системы с фазовой стратификацией, пленочные структуры и наноразмерные композиты [3]. В этой области наиболее тщательно изучены соединения манганита с общей формулой  $A_x B_{1-x} Mn_y Me_{1-y} O_3$ , где  $A$  - редкоземельный элемент,  $B$  - как правило, щелочноземельный элемент, а  $Me$  -  $3d$ -металл [4-6].

В настоящее время исследователи стремятся найти новые эффективные и стабильные материалы для термохимического расщепления воды и углекислого газа. Перовскитам уделяется значительное внимание в связи с высокой производительностью топлива [7,8, 10-16]. А.Н. McDaniel и др. [7] показали, что перовскиты  $(La, Sr) MnO_3$ , допированные  $Al$  на  $B$ -участке, производят в 9 раз больше  $H_2$  и в 6 раз больше  $CO$  по сравнению с современным материалом, церией, при восстановлении при 1623 К и окислении при 1273 К. Хотя эти результаты многообещающие, стоит отметить, что для получения высокого производства  $CO$  и  $H_2$  для перовскитов, как правило, необходим

большой избыток пара и углекислого газа [17]. Термодинамический анализ на основе термогравиметрических экспериментов показал, что изученные на сегодняшний день перовскиты  $ABO_{3-\beta}$  ( $A^{1/4} La, Sr, Ca,$  and  $B^{1/4} Mn, Al$ ) имеют более низкую удельную массовую производительность и эффективность по сравнению с церием в большинстве рабочих условий, включая двухступенчатое циклирование и изотермический режим [9, 17-21]. Более низкая эффективность перовскитов обусловлена высокой теплоемкостью и, в частности, низким абсолютным значением изменения энергии Гиббса образования кислородных вакансий, что неблагоприятно для реакции окисления, но благоприятно для реакции восстановления.

В работе [22] с использованием термодинамических расчетов проведено прогнозное исследование многокомпонентного перовскита  $La_{0.6} Sr_{0.4} Mn_{1-y} Cr_y O_3$  в качестве нового кандидата на солнечное топливо. Хром добавляют к  $B$ -участку перовскита  $ABO_3$ , чтобы увеличить изменение энергии Гиббса образования кислорода и уменьшить теплоемкость, а также проверить, повышают ли эти изменения эффективность перовскита по сравнению с  $La_{0.6} Sr_{0.4} MnO_3$ .

Мультиферроидные оксиды хромита  $MCr_2O_4$  ( $M = Ni, Mn, Co, Zn, Fe,$  и т.д.) не только привлекли широкое внимание к потенциальным применениям, но и недавно получили широкое распространение из-за их мультиферроидной природы [23]. При высоких температурах эти образцы относятся к структуре шпинели с кубической пространственной группой  $F d^3$ -м. В такой структуре ионы кислорода  $O^{2-}$  образуют гранцентрированную кубическую решетку, и существует два типа промежуточных участков, окруженных ионами  $O^{2-}$ , называемых тетраэдрическим (A) участком и октаэдрическим (B) участком соответственно. Для образцов  $MCr_2O_4$  ион  $Cr^{3+}$  предпочтительно занимает участок B из-за его большой энергии стабилизации кристаллического поля, однако ион  $M^{2+}$  предпочел занимать участок

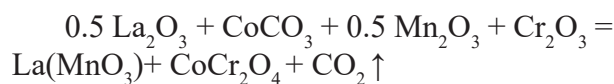
А [24]. Благодаря своим интересным физическим свойствам хромитовые шпинели нашли свое применение в мультиферроичных запоминающих устройствах [25], микроволновом поглотителе [26], записи на диск [27] и электрических устройствах [28]. Они также предлагаются в качестве газочувствительных материалов [29], фотокатализаторов для выделения  $H_2$  и разложения загрязняющих веществ [30] и термостойких пигментов [31]. В работе [32] были представлены термические, микроструктурные, оптические, магнитные и магнитокалорические исследования хромитовой шпинели  $Ni_{0.5}Mn_{0.5}Cr_2O_4$ , полученной золь-гель методом.

В данной статье представлен синтез композиционных материалов на основе перовскита и шпинели. Композитные материалы могут быть использованы в качестве устройства электрохимического преобразования, которое вырабатывает электричество непосредственно в результате окисления топлива. В сравнении с вышеуказанными исследованиями мы провели синтез и структурное исследование взаимосвязи между составом и структурой керамических композиционных материалов на основе манганита и хромита.

Ряд технологических проблем требует универсальных подходов для получения порошков и тонких пленок, а также для наполнения пористых композиционных материалов. Поэтому в качестве метода синтеза мы выбрали золь-гель метод. Золь-гель метод [33] позволяет изменять свойства материалов, получаемых одновременно с введением легирующих добавок. В золь-гель методе золь представляет собой дисперсную систему с жидкой дисперсионной средой и твердой нанодисперсной фазой. В этом методе это делается путем добавления определенного количества раствора кислоты или соли, содержащего нужный элемент. Выбранный раствор в ионном или молекулярном состоянии присоединяется к структурной сети золя и геля. В полученном нанокompозите

легирующие наночастицы равномерно распределены по всей структуре покрытия. Золь-гель метод имеет много преимуществ. Простота и эффективность процессов способствуют их внедрению в промышленное производство, автоматизации и механизации.

Впервые золь-гель методом был синтезирован композиционный материала шпинель-перовскит. В качестве исходных материалов использовались оксид лантана (III), оксид марганца (III), оксид хрома (III), карбонат кобальта, лимонная кислота и глицерин марок "чисто для анализа". Реакция синтеза показана ниже:



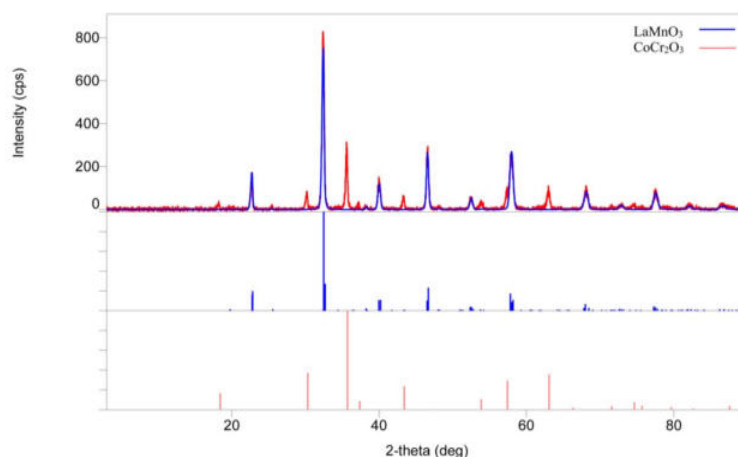
Использование лимонной кислоты и глицерина в качестве осаждающих агентов было использовано для положительного влияния на формирование образцов гомогенной фазы. Стехиометрические количества оксидов измельчали в алундовом тигле и перемещали в агатовой ступке до получения однородной смеси. В полученную смесь добавляли дистиллированную воду, глицерин и лимонную кислоту. Массу нагревали в электрической духовке до получения геля. Полученный гель затем помещают в муфельную печь при температуре  $600^\circ C$  на 20-30 минут. Композицию, после превращения в порошок, подвергали повторному обжигу с увеличением температурного диапазона  $600-1100^\circ C$ . Обжиг был разделен на шесть этапов. Первая стадия -  $600^\circ C$ , вторая стадия -  $700^\circ C$ , третья стадия -  $800^\circ C$ , четвертая стадия -  $900^\circ C$ , пятая стадия -  $1000^\circ C$  и шестая стадия -  $1100^\circ C$ , общая продолжительность - 39 часов. После каждой стадии синтеза проводили промежуточное измельчение и выгружали в рентгеновский аппарат.

Фазовый анализ отожженных образцов проводили методом рентгеновской дифракции. Съемка проводилась на дифрактометре

Miniflex 600 RIGAKU ( $U=30$  кВ,  $J= 10$  мА, частота вращения 1000 импульсов в секунду, постоянная времени  $t = 5$  сек, интервал углов  $2\theta$  от 5 до 900). Расчет и обработка результатов проводились в соответствии с программой *PDXL*.

Рентгеновский снимок композитного материала, сделанный после первой стадии отжига, показал, что процесс разложения карбоната в исходных компонентах был завершен и образец перешел из аморфного состояния в процесс кристаллизации, что потребовало увеличения температуры и времени синтеза. Рентгеновское наблюдение композитного материала, синтезированного на второй стадии и более поздних стадиях, при 700-1100°C, показало уменьшение аморфного состояния в образцах, что процесс кристаллизации идет полным ходом. Дифрактограмма, показанная ниже (рис. 1) доказывает образование двух фаз шпинели-перовскитовых фаз, состав  $CoCr_4$  и  $LaMnO_3$ .

Результаты порошковой рентгеновской дифракции были декодированы с помощью встроенного программного обеспечения *PDXL*. На рисунках 1, соответственно, показано рентгеновский дифрактограмма образца синтезированного композиционного материала. Наблюдаемые (красные символы) и рассчитанные (синие линии) рентгеновская дифракционная картина образца и пики, отмеченные розовым цветом, являются оставшимися после фазового уточнения методом Ритвельда. Результаты для синтезированных композиционных материалов показывают наличие двух фаз: фаза хромита кобальта имеет структуру шпинели, а фаза манганита лантана имеет структуру перовскита. На вставке показана количественная диаграмма композита. Согласно диаграмме, в содержание образце хромита кобальта составляет 27.6% и манганита лантана – 72.4%, что соответствует содержанию исходных веществ.



**Рис.1.** Рентгеновская дифрактограмма образца 1.  
Вставка: диаграмма фазовых соотношений

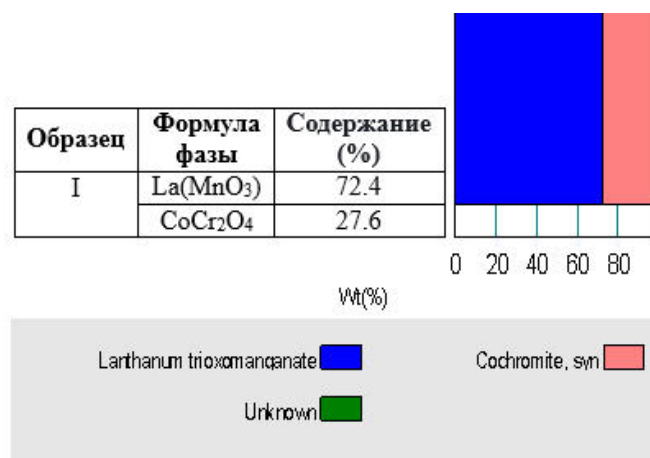
Также в таблицах 1 и рисунке 2 приведены результаты рентгеновской дифракции,

параметры ячеек (а, б и с), объем ячеек, процентная соотношения содержания рентгенографических композитных материалов.



**Таблица 1. Значения параметров элементарной ячейки для исследуемых образцов**

Образец	Формула фазы	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	V(Å <sup>3</sup> )
I	La ( Mn O <sub>3</sub> )	5.5213	5.4851	7.770	90	90	90	235.31
	Co Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.3306	8.3306	8.3306	90	90	90	578.1



**Рис. 2.** Рентгеновская дифрактограмма образца I. Вставка: Результат количественного анализа RIR диаграмма фазовых соотношений в процентах

Впервые был синтезирован и структурно исследован композитный материал на основе манганита лантана и хромита кобальта. Установлено, что синтезированные образцы нестехиометрического состава являются двухфазными композитами (при всех значениях LaMnO<sub>3</sub> образуется ромбоэдрическая фаза, а для CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> синтезируется кубическая фаза). Согласно результатам рентген-

ографических исследований, в содержание образце хромита кобальта составляет 27.6% и манганита лантана – 72.4% что соответствует содержанию исходных веществ. Результаты рентгенографических исследований подтверждаются хорошим соответствием экспериментальных данных кристаллических ячеек с расчетными результатами программной базы *PDXL*.

## Литературы

1. Kalgin A.V., Gridnev S.A. Elektricheskiye svoystva smesevogo magnitoelektricheskogo kompozita  $(x)\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4 - (1-x)\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$  / Mul'tiferroiki: polucheniye, svoystva, primeneniye (24-27 sentyabrya 2019 goda). – Vitebsk: UO «VGTU», 2019. – S.13.
2. Spaldin N.A. Multiferroics: Past, present, and future / N.A.Spaldin, S.-W. Cheong, R. Ramesh // Phys. Today. - 2010. – V. 63. – I. 10. –P. 38.
3. Alguero M. Nanoscale Ferroelectrics and Multiferroics: electronic textbook / M. Alguero, J.M. Gregg, L. Mitoseriu. – UK: Wiley, - 2016. – P. 851.
4. Dagotto E. The Physics of Manganites and Related Compounds: electronic textbook / E. Dagotto. – B.: Springer, - 2003. – P. 230.
5. Patrin G.S. Magnetic and resonance properties of the  $\text{Y}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  polycrystal / G.S. Patrin, M.M. Mataev, K. Zh. Seitbekova, Y.G. Shiyan, S.A. Yarikov S.M. Zharkov // Physics of the Solid State. – 2020. – V.62. – I.8. – P.1350–1354.

6. *Patrin G.S.* Magnetic Properties of the  $\text{DyMn}_2\text{O}_5\text{-Mn}_3\text{O}_4$  Nanoparticle Composite / G.S. Patrin, M.M. Mataev, M.R. Abdraimova, Zh.I. Tursinova, A.T. Kezdikbaeva, Ya.G. Shiyan, V.G. Plekhanov // *Technical Physics*. – 2021. –V. 66. – N. 4. –P. 603–609.
7. *McDaniel A.H.* Sr-and Mn-doped  $\text{LaAlO}_{3d}$  for solar thermochemical  $\text{H}_2$  and CO production / McDaniel A.H., E.C. Miller, D. Arifin, A. Ambrosini, E.N. Coker, R. O'Hayre, W.C. Chueh, J. Tong, *Energy Environ. Sci.* - 2013. – V.6. – P. 2424-2428.
8. *Bork A.* Perovskite  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3d}$  solid solutions for solar-thermochemical fuel production: strategies to lower the operation temperature / A. Bork, M. Kubicek, M. Struzik, J. Rupp // *J. Mater. Chem.* - 2015. –V.3. – P.15546-15557.
9. *Scheffe J.R.* Lanthanumstrontiummanganese Perovskites as redox Materials for solar thermochemical Splitting of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$  / J.R. Scheffe, D. Weibel, A. Steinfeld // *Energy Fuels* – 2013. –V.23 –P. 4250-4257.
10. *Jiang Q.* Thermochemical  $\text{CO}_2$  splitting reaction with supported  $\text{La}_x\text{A}_{1-x}\text{Fe}_y\text{B}_{1-y}\text{O}_3$  (A1/4 Sr, Ce, B1/4 Co, Mn;  $0 \leq x, y \leq 1$ ) perovskite oxides / Q. Jiang, J. Tong, G. Zhou, Z. Jiang, Z. Li, C. Li // *Sol. Energy* – 2014. –V.103. – P. 425-437.
11. *Demont A.* Investigation of perovskite structures as oxygen-exchange redox materials for hydrogen production from thermochemical two-step water-splitting cycles / A. Demont, S. Abanades, E. Beche // *J. Phys. Chem. C*– 2014. – V.118. –P.12682-12692.
12. *Dey S.*  $\text{Ln}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{MnO}_3$  (Ln1/4 Lanthanide, A1/4 Ca, Sr) perovskites exhibiting remarkable Performance in the thermochemical Generation of CO and  $\text{H}_2$  from  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  / S. Dey, B. Naidu, C. Rao // *Chem. Eur J.* – 2015. –V.21. – P.7077-7081.
13. *Babiniec S. M.* Investigation of  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_{3d}$  (M1/4 Mn, Fe) perovskite materials as thermochemical energy storage media / S.M. Babiniec, E.N. Coker, J.E. Miller, A. Ambrosini // *Sol. Energy* – 2015. –V.118. – P. 451-459.
14. *Deml A.M.* Tunable oxygen vacancy formation Energetics in the complex perovskite oxide  $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{Mn}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_3$  / A.M. Deml, V. Stevanovic, A.M. Holder, M. Sanders, R. O'Hayre, C.B. Musgrave // *Chem. Mater.* - 2014. –V.26. – P. 6595-6602.
15. *Rao C.* Solar thermochemical splitting of water to generate hydrogen / C. Rao, S. Dey // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2017. –V.114. –P. 13385-13393.
16. *Dey S.* Splitting of  $\text{CO}_2$  by manganite perovskites to generate CO by solar isothermal redox cycling / S. Dey, C. Rao // *ACS Energy Lett.* – 2016. –V.1. –P. 237-243.
17. *Muhich C.L.* Comparing the solar-to-fuel energy conversion efficiency of ceria and perovskite based thermochemical redox cycles for splitting  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$  / C.L. Muhich, S. Blaser, M.C. Hoes, A. Steinfeld // *Int. J. Hydrogen Energy* - 2018. –V.43. –P.18814-18831.
18. *Takacs M.* Oxygen nonstoichiometry, defect equilibria, and thermodynamic characterization of  $\text{LaMnO}_3$  perovskites with Ca/Sr A-site and Al B-site doping/ M.Takacs, M.Hoes, M.Caduff, T.Cooper, J.Scheffe, A.Steinfeld // *Acta Mater.* - 2016. –V.103. –P. 710.
19. *Yang C.K.* Thermodynamic and kinetic assessments of strontium-doped lanthanum manganite perovskites for two-step thermochemical water splitting / C.K. Yang, Y. Yamazaki, A. Aydin, S.M. Haile // *J. Mater. Chem.* – 2014. –V.2. – P. 13612-13623.
20. *Cooper T.* Lanthanum manganite perovskites with Ca/Sr A-site and Al B-site doping as effective oxygen exchange materials for solar thermochemical fuel production / T. Cooper, J.R. Scheffe, M.E. Galvez, R. Jacot, G. Patzke, A. Steinfeld // *Energy Technol.* - 2015. –V.3. – P. 1130-1142.
21. *Bork A.H.* Modeling thermochemical solar- to-fuel conversion: CALPHAD for thermodynamic assessment studies of perovskites, exemplified for (La, Sr)  $\text{MnO}_3$  / A.H. Bork, E. Povoden-Karadeniz, J.L. Rupp // *Adv. Energy Mater.* - 2017. –V.7. – P. 1601086.
22. *Bork A.H.* Thermodynamic assessment of the solar-to-fuel performance of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-}$

$y$ Cr<sub>1-y</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite solid solution series / A.H. Bork, E. Povoden-Karadeniz, A.J. Carrillo, J.L.M. Rupp // *Acta Materialia*. – 2019. –V.178. –P. 163-172.

23. *Yamasaki Y.* Magnetic Reversal of the Ferroelectric Polarization in a Multiferroic Spinel Oxide / Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J.P. He, T. Arima, Y. Tokura // *Phys. Rev. Lett.* (4pp) – 2006. –V.96. – P. 207204.

24. *O'Neill H.S.C.* Simple spinels; crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution / H.S.C. O'Neill, A. Navrotsky // *Am. Mineral.* (1-2) – 1983. –V.68. – P. 181–194.

25. *Scott J.F.* Multiferroic memories/ J.F. Scott // *Nat. Mater.* - 2007. –V.6. – P. 256–257.

26. *Shah Z.H.* Tunable structural and electrical impedance properties of ordered and disordered iron oxide phases for capacitive applications/ Z.H. Shah, S. Riaz, S. Atiq, S. Naseem // *Ceram. Int.* – 2018. –V.44. -P. 16352–16364.

27. *Kleemann W.* Multiferroic and magnetoelectric nanocomposites for data processing / W. Kleemann, J. Phys. D: Appl. Phys. (12pp) – 2017. –V.50. – P. 223001.

28. *Chu Z.* Review of multi-layered magnetoelectric composite materials and devices applications / Z.Chu, M. Pourhosseini Asl, S.Dong // *J.Phys. D: Appl. Phys.* (21pp) – 2018. –V.51. – P. 243001.

29. *Niu X.* Preparation and gas sensing properties of ZnM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Co, Cr) / X. Niu, W. Du, W. Du // *Sens. Actuators B Chem.* – 2004. –V.99. – P. 405–409.

30. *Boumaza S.* Hydrogen photo-evolution over the spinel CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / S. Boumaza, R. Bouarab, M. Trari, A. Bouguelia // *Energy Convers. Manag.* -2009. –V.50. P 62–68.

31. *Fernandez A.L.* Formation and the colour development in cobalt spinel pigments / A.L. Fernandez, L. de Pablo // *Pigment Resin Technol* – 2002. –V.31. - P. 350–356.

32. *Fakher H.* Thermal, microstructural, optical, magnetic and magnetocaloric studies for Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> chromite spinel prepared using sol-gel method / H.Fakher, S.Hcini, M.M.Almonee, M.H.Dhaou, M.S.Alshammari, A.Mallah, S.Zemni, N. Lefi, M.L.Bouazizi // *Journal of Molecular Structure.* – 2021. – V.1243. – P.130769.

33. *Bokov D.* Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application / D. Bokov, A.T. Jalil, S. Chupradit, W. Suksatan, M.J. Ansari, Iman H. Shewael, H.G. Valiev, E. Kianfar // *Advances in Materials Science and Engineering.* –2021. –V. 2021. – P. 5102014.