

Síntesis de la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) por combustión en solución y estudio termodinámico de la estabilidad de fases¹

Juan Fernando Montoya Carvajal², Edgar Andrés Chavarriaga Miranda³,
Stiven Villada Gil⁴

RESUMEN

Introducción. Las espinelas son óxidos metálicos empleados generalmente por sus propiedades químicas, eléctricas y magnéticas. La ocupación de metales de transición en posiciones tetraédrica y octaédrica genera características de interés tecnológico y el estudio de la interacción del material con campos externos es motivante y justificable. La síntesis de espinelas comúnmente ha sido empleando el método tradicional (cerámico), pero con el fin de obtener un mejor control en el tamaño de partícula se ha optado por métodos alternativos, entre ellos el método de combustión en solución. **Objetivo.** Sintetizar la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ por el método de combus-

ión en solución y estudiar las transiciones de fase en función de la temperatura. **Materiales y Métodos.** Se sintetizó el compuesto $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ (para $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) por combustión en solución, empleando nitratos metálicos y glicina como combustible, generándose una ignición alrededor de 1500°C aproximadamente. **Resultados.** Se caracterizaron las muestras morfológicamente (SEM), composicionalmente (EDS), estructuralmente (DRX), termogravimétricamente (TGA) y calorimétricamente (DSC). La caracterización se realizó para muestras precalcadas (sin tratamiento térmico), calentadas a 750°C y 850°C , esto con el fin de comparar los resultados obtenidos en las caracterizaciones de los compuestos y con ello

1 Artículo original derivado del proyecto de investigación: Síntesis de pigmentos cerámicos por métodos alternativos, financiado por el grupo de investigación del Cemento y Materiales de Construcción de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín entre los años 2010 – 2013.

2 Ingeniero Físico, Magíster en Ingeniería – Ingeniería de Materiales y Procesos, Doctor en Ingeniería – Ciencia y Tecnología de Materiales, docente de la Corporación Universitaria Lasallista. ORCID 0000-0001-8476-4435.

3 Ingeniero Físico, Ingeniero Químico, Magíster en Ingeniería de Materiales y Procesos, Doctor en Ingeniería – Ciencia y Tecnología de Materiales, docente de la Universidad Católica Luis Amigó. ORCID 0000-0002-2148-4820.

4 Ingeniero Físico, Magíster en Ciencias: Física, Candidato a Doctor en Ingeniería, docente del Politécnico Jaime Isaza Cadavid. ORCID 000-0003-0952-6730.

Artículo recibido: 07/12/2018; Artículo aprobado: 03/01/2018

identificar los cambios físicos generados por la formación de fases secundarias. **Conclusiones.** Se obtiene la fase espinela y a partir de tratamientos térmicos se puede evidenciar la estabilidad de la fase ferrita y la formación de otras fases.

PALABRAS CLAVE: espinela, combustión en solución, tratamiento térmico, transición de fase.

Synthesis of spinel $\text{ZnCrFe}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) by combustion in solution and thermodynamic study of phase stability

ABSTRACT

Introduction. Spinel is a metal oxide generally used for their chemical, electrical and magnetic properties. The occupation of transition metals in tetrahedral and octahedral positions generates characteristics of technological interest and the study of the interaction of the material with external fields is motivating and justifiable. The synthesis of spinels has commonly been using the traditional method (ceramic), but to obtain better control in the particle size alternative methods have been chosen, among them the method of combustion in solution. **Objective.** Synthesize the spinel by the combustion method in solution and study the phase transitions as a function of temperature. **Materials and methods.** The compound was synthesized (for $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6,$

$0.8, 1.0$) by combustion in solution, using metallic nitrates and glycine as fuel, generating an ignition around 1500°C approximately. **Results** The samples were characterized morphologically (SEM), compositionally (EDS), structurally (XRD), thermogravimetrically (TGA) and calorimetrically (DSC). The characterization was carried out for precalcined samples (without thermal treatment), heated to 750 and 850°C , this in order to compare the results obtained in the characterizations of the compounds and thereby identify the physical changes generated by the formation of secondary phases.

KEY WORDS: spinel, combustion in solution, heat treatment, phase transition

Síntese da espinela $\text{ZnCrFe}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) por combustão em solução e estudo termodinâmico da estabilidade de fase

RESUMO

Introdução. Espinelas são óxidos metálicos geralmente usados por suas propriedades químicas, elétricas e magnéticas. A ocupação de metais de transição em posições tetraédricas e octaédricas gera características de interesse tecnológico e o estudo da interação do material com campos externos é motivador e justificável. A síntese de espinelas é comumente empregada no método tradicional (cerâmica), mas, para obter me-

lhor controle no tamanho de partícula, foram escolhidos métodos alternativos, dentre eles o método de combustão em solução. **Objetivo** Sintetizar a espinela pelo método de combustão em solução e estude as transições de fase em função da temperatura. **Materiais e métodos.** O composto foi sintetizado (para $x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0$) por combustão em solução, usando nitratos metálicos e glicina como combustível, gerando uma ignição em torno de $1500\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente. **Resultados** As amostras foram caracterizadas morfológicamente

(MEV), composicional (EDS), estruturalmente (DRX), termogravimetricamente (TGA) e calorimetricamente (DSC). O caracterización foi realizada com amostras precalcinadas (sem tratamento de calor), aquecida a $750\text{ a }850\text{ }^\circ\text{C}$, isto a fim de comparar os resultados das caracterizações dos compostos e, assim, identificar mudanças físicas causadas pela formação de fases secundárias.

PALAVRAS CHAVE: Spinel, combustão em solução, tratamento térmico, transição de fase.

INTRODUCCIÓN

Las espinelas son compuestos con fórmula química AB_2O_4 , en el caso de espinelas 2-3, el catión A^{2+} es un ion divalente que ocupa posición tetraédrica y B^{3+} un ion trivalente con posición octaédrica (M. J. Ahktar, 2009). Las posiciones A y B son ocupadas por metales de transición, lo cual proporciona propiedades físicas y químicas interesantes para aplicaciones magnéticas, eléctricas y fotocatalíticas (T. Alone, 2011). Al interior de la estructura espinela se presentan potenciales sustituciones catiónicas en las posiciones octaédrica y tetraédrica, debido a la similitud en las características de los cationes sustituyentes. A partir de la ferrita de zinc ($ZnFe_2O_4$) bajo la inclusión de iones Cr^{3+} con radio iónico 62 pm en coordinación octaédrica, se forma la solución sólida sustitucional de $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$, al sustituir el catión Fe^{3+} con radio iónico 65 pm

manteniendo invariante la estructura, lo cual es termodinámicamente posible debido a la poca diferencia de radios iónicos y por presentar igual estado de valencia (M. A. Gabal, 2009), evaluando el cambio de propiedades físicas en función de la composición catiónica y la temperatura de formación, lo cual permite enfocar hacia nuevas aplicaciones (A. Costa, 2009).

La solución sólida con estructura espinela se caracteriza por la invariancia de la estructura cúbica simple, es decir que no se presentan modificaciones evidentes en el patrón de difracción de rayos X, pero al cambiar el radio iónico de la posición octaédrica se presenta un cambio significativo en la distancia interatómica, es decir que el parámetro de red cambia de tamaño y por ende el volumen de la celda unitaria (B.L. Yang, 2003). Los cambios estructurales inciden en una alteración de las propiedades físicas, siendo este el principal interés para describir las tendencias que ofrecen

los cambios en sus propiedades a través de la caracterización, haciendo posible determinar posibles aplicaciones. Debido a que las características de las espinelas dependen de sus parámetros estructurales (tamaño de celda y radios iónicos), entonces las propiedades físicas de los compuestos cambian como función de su estructura, tal como sus propiedades magnéticas y eléctricas (K. Patil, 1997).

Varias investigaciones se han realizado con el fin de obtener estructuras espinelas, tales como el método sol gel para obtener $ZnFe_2O_4$ (F. Iqbal, 2016) la obtención de nanofibras de $ZnFe_2O_4$ por electrospinning para evaluar sus propiedades eléctricas (F. O. Agyemang, 2016) usando síntesis de plantillas duras para obtener sistemas mesoporosos de $ZnFe_2O_4$ para detección de acetona (Yinglin Wang, 2016), síntesis de $ZnFe_2O_4$ porosa a través de síntesis hidrotermal para ser usada como ánodo de baterías (Yue Qu, 2017), mientras que la $ZnCr_2O_4$ ha sido obtenido por el método hidrotermal para aplicaciones de fotocatalisis de contaminantes orgánicos (A. Hamadani, 2017), también se ha empleado el método de coprecipitación en fotocatalisis para producción de hidrógeno (R. Sarkari, 2011), también la coprecipitación se usó para obtener para aplicaciones de catalisis en la producción de metilpirazina (B. F. Alves, 2013).

El método de síntesis por combustión en solución emplea una reacción de autopropagación para la síntesis de compuestos que presentan un control

más preciso de la pureza, el cual se caracteriza por usar un montaje experimental sencillo y por emplear tiempos de reacción del orden de minutos, así como altas temperaturas al alcanzar la combustión de la mezcla (B. F. Alves, 2013).

Un estudio de la síntesis por combustión en solución de la formación de una solución sólida sustitucional del sistema $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ para estequiometrías entre $0 \leq x \leq 1$, empleando como agentes oxidantes nitratos y glicina como combustible, aún no ha sido reportado en la literatura científica. La caracterización estructural de los polvos sintetizados mostró la presencia de fase espinela y ausencia de fases secundarias. A partir de los compuestos sintetizados mediante tratamientos térmicos, se obtuvo evidencia estructural de formación de fases a temperaturas de 750 y 850° C, siendo esto objeto de análisis a través de un estudio de fases, permitiendo evaluar cambios estructurales a partir de la sustitución catiónica entre los iones Cr^{3+} y Fe^{3+} , teniendo como parámetros de control la temperatura y la composición (N. Kumari, 2015).

MATERIALES Y MÉTODOS

La síntesis del compuesto $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ se realizó empleando $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Panreac, 98%), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Panreac, 98%) y $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Panreac, 98%). La síntesis se realizó a partir del método de combustión en

solución empleando la glicina como combustible (NH_2CH_2OOH) con relación combustible/oxidante = 1 para obtener una combustión completa. Inicialmente se calentó a 60 °C y se agitó a 100 rpm aproximadamente durante 40 minutos, con el fin de homogenizar el sistema. Luego de observar formación del gel se incrementó la temperatura 120° C para evaporar la cantidad remanente de agua y finalmente se elevó la temperatura

a 160°C para inducir la ignición de la mezcla oxido reductora. Luego de la combustión, se obtuvieron polvos de tonalidad rojiza, característico de los pigmentos con exceso de hierro, tal como en la ferrita $ZnFe_2O_4$. En la tabla 1, se pueden muestran las cantidades en gramos de los reactivos empleados para la síntesis de la solución sólida $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$.

	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	NH_2CH_2OOH
$x = 0$	6.17	16.76	-	6.91
$x = 0.2$	6.19	15.13	1.67	6.93
$x = 0.4$	6.21	13.50	3.34	6.95
$x = 0.6$	6.23	11.84	5.03	6.97
$x = 0.8$	6.25	10.18	6.73	6.99
$x = 1.0$	6.27	8.52	8.43	7.01

Tabla 1. Cantidades de productos para la formación de la solución sólida $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$

Con el fin de evaluar la evolución térmica de los compuestos obtenidos, se realizan calentamientos de 750 y 850°C, durante 4 horas, con el fin de obtener transformaciones de fases al interior de la solución sólida. Los análisis termogravimétrico (TGA) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizaron con un analizador térmico NETZSCH referencia STA 409 CD, en un rango de temperatura entre 25 y 1000°C, con tasas de calentamiento de 10°C/min y en atmósfera de oxígeno. El análisis estructural se realizó empleando un difractómetro de rayos X de doble círculo multipropósito X-pert-

Pro PANanalytical. Los estudios fueron realizados mediante difractogramas $\theta-2\theta$ (10 a 70) en la geometría Bragg-Brentano con radiación Cu – $K\alpha$ ($\lambda = 0.15406$ nm). La morfología de las muestras policristalinas fue analizada por microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un microscopio SEM – EDX JEOL JSM – 5910LV detectores BES (electrones retroproyectados), con una aplicación de 12kV para la generación de imágenes y a una distancia de trabajo de 10mm. Para comparar el análisis térmico experimental se empleó el software termodinámico FactSage®,

permitiendo obtener los diagramas de fases del compuesto.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se observa el espectro de difracción de rayos X de los polvos obtenidos a partir de la reacción de combustión en solución, en los cuales se evidencia formación de estructura espinela, la cual en general presenta un patrón similar, tal como la ferrita

$ZnFe_2O_4$ (JCPDS 22-1012) y la cromita (JCPDS 22-1107), la cual coincide con los reportes encontrado para la $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ [15, 16]. La formación de la fase espinela fue posible debido al enorme cantidad de calor alcanzado durante la temperatura de la reacción de combustión, la cual de acuerdo a algunos reportes es del orden de 1500°C [6], siendo esta temperatura

adecuada para que se presenten condiciones termodinámicas necesarias para la formación de una fase estable.

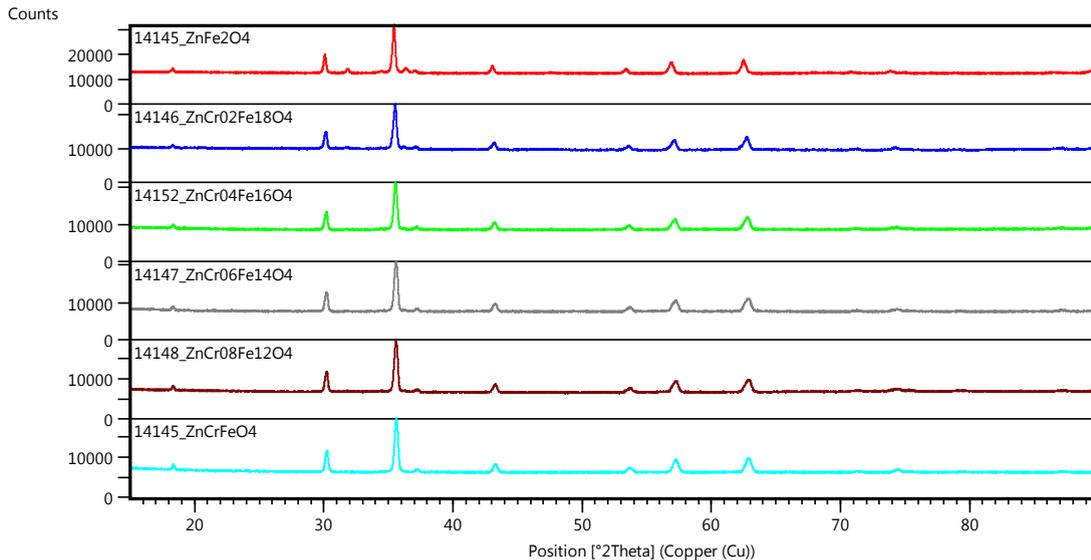


Figura 1. Espectro de difracción de rayos X para el compuesto $ZnCr_xFe_2O_4$

De acuerdo a la figura 1, se puede evidenciar la formación de un compuesto con estructura tipo espinela, presentándose la inclusión de Cr^{3+} en la ferrita de zinc $ZnFe_2O_4$; ya que no se evidencia con claridad desplazamientos de los picos y tampoco se observa presencia

de fases secundarias, teniendo en cuenta que las condiciones térmicas a las cuales se someten las muestras corresponda con la posible formación de óxidos metálicos que cambien sustancialmente el patrón de difracción. Se asume que la temperatura alcanzada durante la

combustión permite obtener la fase espinela deseada, pero térmicamente también se hace factible la formación de segundas fases y al someterse a tratamientos térmicos, logran alcanzar estabilidad térmica y con ello aumentando el tamaño de la fase mediante nucleación. En la figura 2, se observa los espectros de difracción de los compuestos calentados a 750°C, de los cuales se puede observar un

comportamiento similar para los óxidos con inclusión del catión Cr^{3+} , pero respecto al patrón de difracción de la ferrita $\text{Zn}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$, se hace evidente la inclusión de una segunda fase, ya que en $2\theta = 33^\circ$ se muestra un pico característico del óxido de hierro Fe_2O_3 , indicando la sustitución catiónica e induciendo la formación de una fase rica en el catión sustituido, que en este caso es el catión Fe^{3+} .

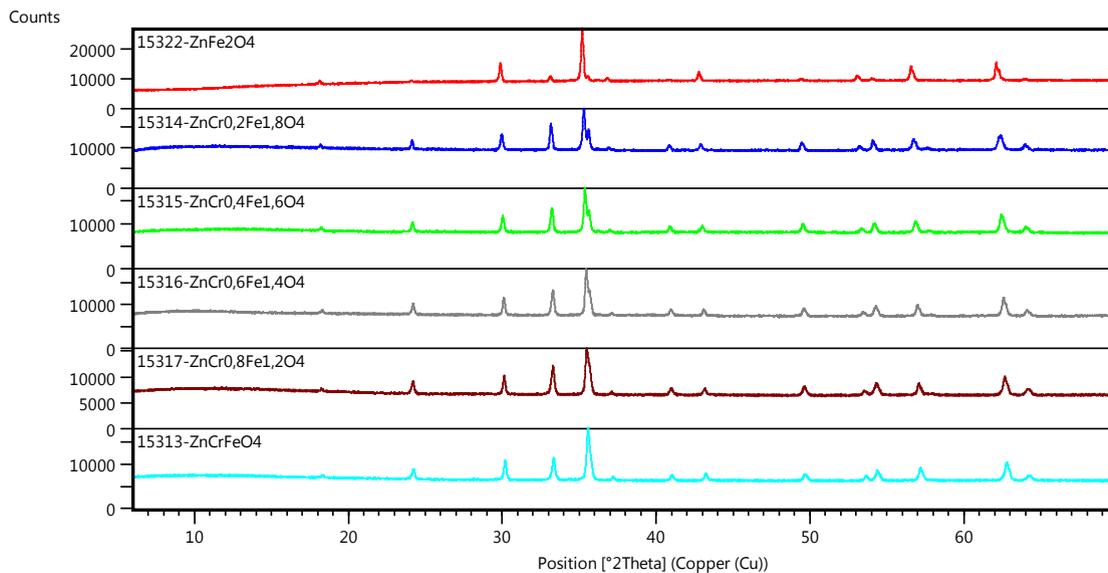


Figura 2. Espectro de difracción de rayos X de muestras calentadas a 750°C

La figura 3 muestra los espectros de difracción de los compuestos calentados a 850°C, en los cuales se muestra la presencia de la fase espinela, pero en los compuestos dopados con cromo,

se indica notablemente la presencia de una segunda fase, la cual respecto al difractograma previo se presenta un pequeño aumento de la fase de óxido de hierro.

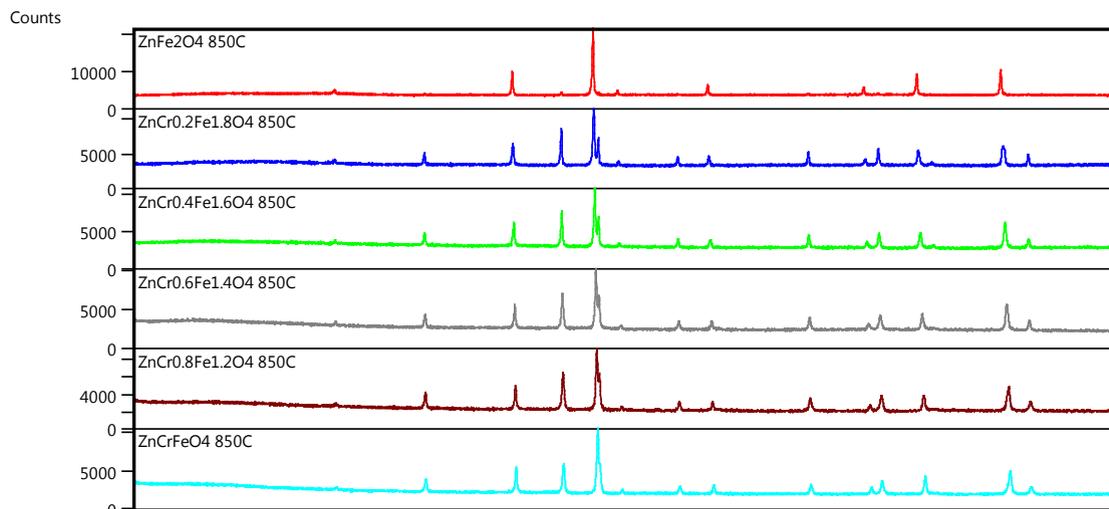


Figura 3. Espectro de difracción de rayos X de muestras calentadas a 850°C

La figura 4, muestra la morfología de las de las espinelas $ZnCr_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ y $ZnFe_2O_4$ respectivamente, en las cuales se observan formas similares e indicándose gran porosidad, lo cual es característico al método de síntesis empleado; ya que durante la combustión se presenta la formación de gases

y la homogeneidad en la morfología corresponde a la uniformidad en la presión. La diversidad del tamaño de la porosidad corresponde a la diversidad de gases formado, debido a que la naturaleza de formación de gases incide en la formación de gradientes de presión durante la combustión.

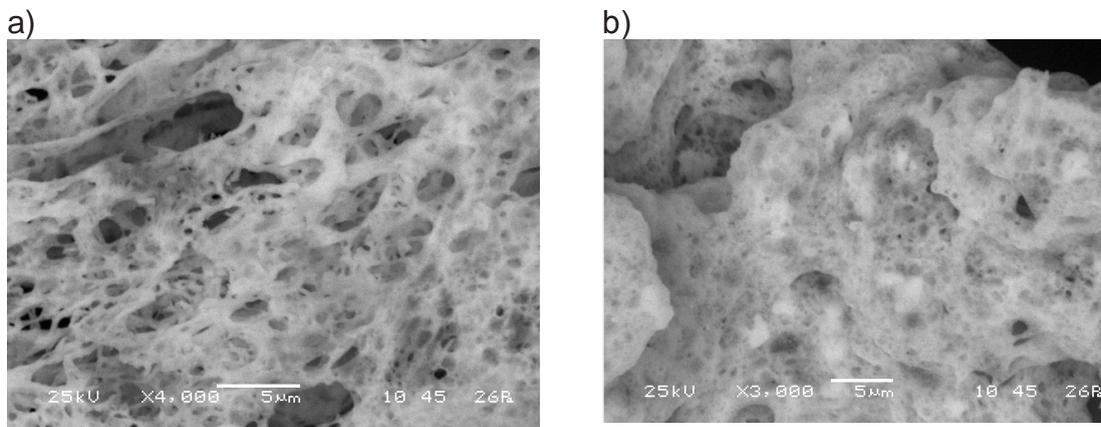


Figura 4. a) Micrografía de compuesto $ZnCr_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ b) Micrografía de compuesto $ZnFe_2O_4$

En la figura 5 se observan los espectros EDS para los polvos obtenidos luego del proceso de síntesis $ZnCr_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ y $ZnFe_2O_4$, presentando correspondencia entre la medición y la estequiometría esperada para cada compuesto; ya

que las proporciones en peso atómico coinciden con los cálculos moleculares, además se observa un pico a 0.3 keV correspondiente al Carbono, lo cual indica que la combustión no fue completa.

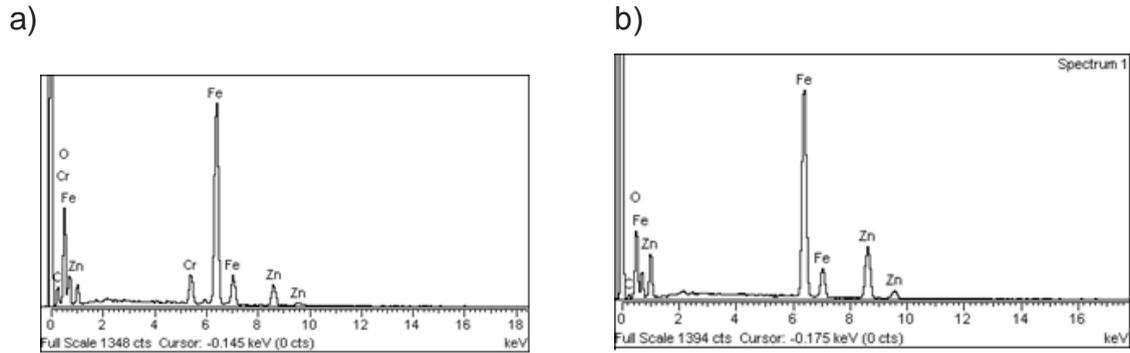
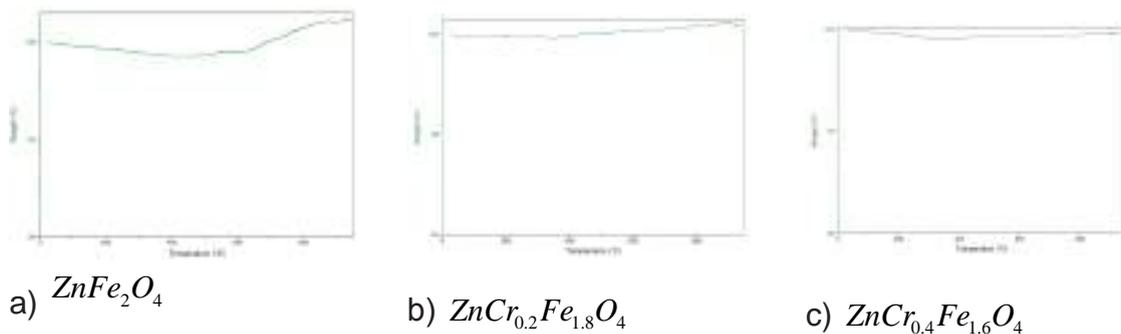


Figura 5. Espectros EDS de los compuestos a) $ZnCr_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ y b) $ZnFe_2O_4$

La figura 6, muestra las curvas termogravimétricas de la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$. La figura 6-a, corresponde a la curva de $ZnFe_2O_4$ (después de la combustión), de la cual se observa una pequeña disminución de masa 400°C aproximadamente, correspondiendo a la pérdida de agua y residuos orgánicos generados en la combustión, comprobándose nuevamente que la combustión no fue completa. Alrededor de 570°C se manifiesta una pequeña ganancia de masa debido a una pequeña reacción, lo cual corresponde a una ganancia de oxígeno generada durante el

calentamiento y a partir de 600°C se observa ganancia de masa, lo cual corresponde a la absorción de oxígeno para la formación de posibles fases secundarias. Como puede observarse, en la espinela $ZnCr_{0.8}Fe_{1.2}O_4$ se presenta una ganancia con tendencia lineal de masa, lo cual podría considerarse la formación de una fase de forma continua a medida que se calienta el compuesto. Para las demás muestras no se evidencia un cambio evidente de masa, por lo tanto, se considera que no hay ganancia de oxígeno para formación de fase.



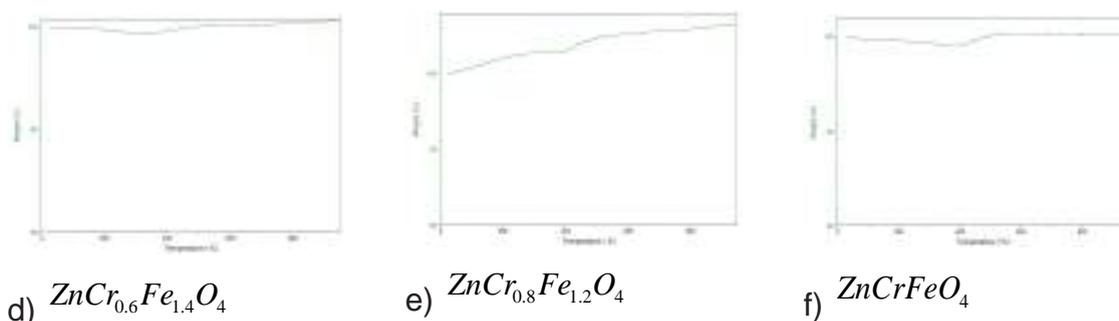


Figura 6. Análisis termogravimétrico de la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$

La figura 7 muestra las curvas DSC para la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$, de lo cual se puede observar para todos los compuestos un sutil cambio de pendiente alrededor de 200°C asociado a la humedad adsorbida y alrededor de 400°C un pico exotérmico, que de acuerdo al análisis termogravimétrico se podría deber a los componentes orgánicos que se descomponen. A partir de 400°C, se evidencia para las muestras la formación de la fase,

siendo en algunas muestras una mayor cantidad de energía emitida mediante la transformación y evidenciando con ello una combustión completa; ya que alrededor de 600°C se evidencia una leve emisión de calor, lo cual podría corresponder a una reacción inducida por el calentamiento, permitiendo asumir absorción de energía para formar compuestos, es decir que desde 400°C hasta 1200°C se considera la estabilización de la fase espinela.

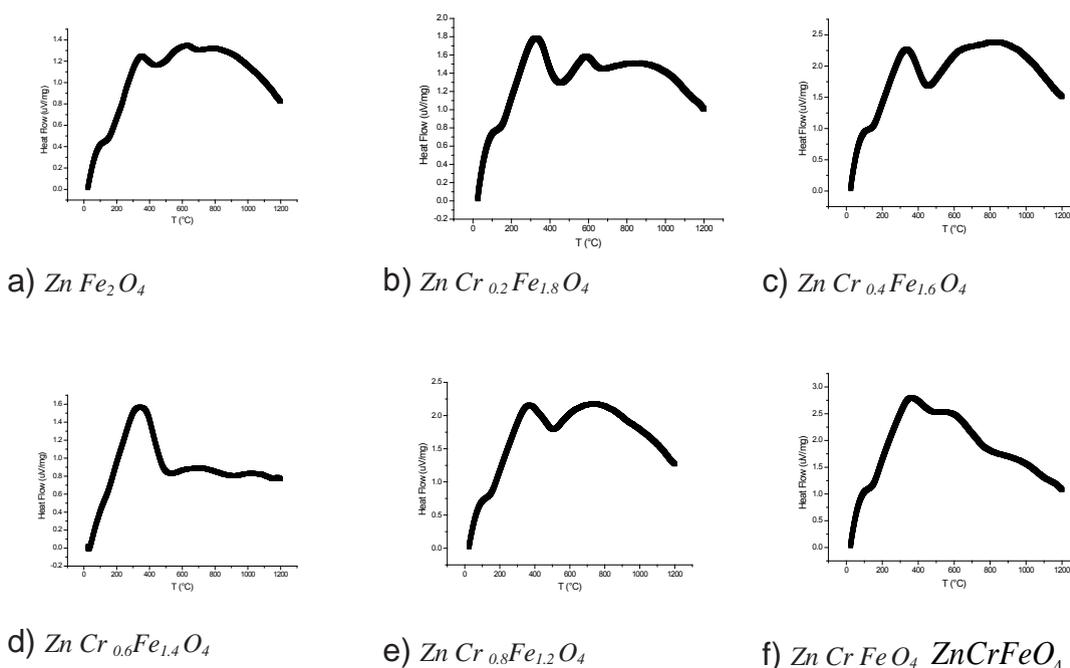


Figura 7. Curva DSC para la espinela

En la figura 8 se muestra el diagrama de fases construido empleando el software FactSage®, del cual se puede observar que la fase espinela tiende a coexistir con la fase ferrita Fe_2O_3 para altas concentraciones de hierro y para temperaturas superiores a $400^\circ C$. La región asociada a la fase espinela, indica que se alcanza la estabilización de su estructura y con el aumento de temperatura, la formación completa de la fase se haría efectiva, tal como ocurre en el presente caso.

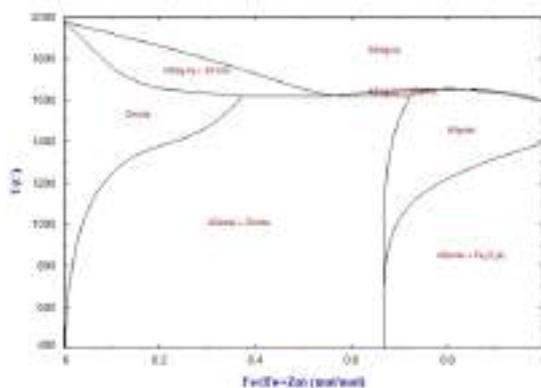
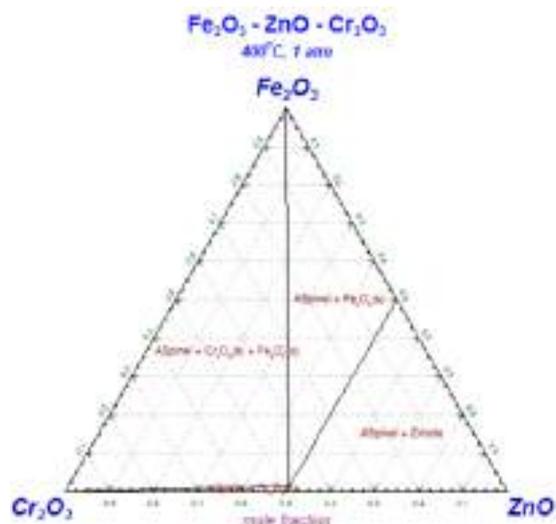


Figura 8. Simulación del diagrama de fase $ZnO - Fe_2O_3$

La figura 9 muestra la variación de la fase $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ en función de la temperatura. Claramente puede notarse que a partir de $400^\circ C$ se puede evidenciar la existencia de un punto de equilibrio de los tres componentes (ZnO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3), lo cual corresponde a un equilibrio de la fase espinela, tal que al elevar la temperatura puede notarse un considerable cambio, presentándose un aumento en la región asociado al equilibrio de la fase espinela y finalmente para una temperatura de

$800^\circ C$ se hace evidente la existencia de una fase tipo espinela constituida, lo cual permite explicar la posible coexistencia de la fase espinela con la fase ferrita, considerando además que el aumento de temperatura induce a un equilibrio de la fase $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$.

De acuerdo a los resultados obtenidos a partir de la calorimetría y el análisis termogravimétrico, se evidenció una transformación estructural y con ello la formación de una fase secundaria, la cual de acuerdo los diagramas de fases corresponde a una ferrita (Fe_2O_3 , Fe_3O_2), esto debido a que el exceso de cationes inducen a la formación de óxidos; ya que los cationes no sustitucionales tienden a conformar una nueva estructura al no presentarse la sustitución octaédrica en la estructura espinela, teniendo en cuenta además la coexistencia entre la ferrita y la fase espinela.



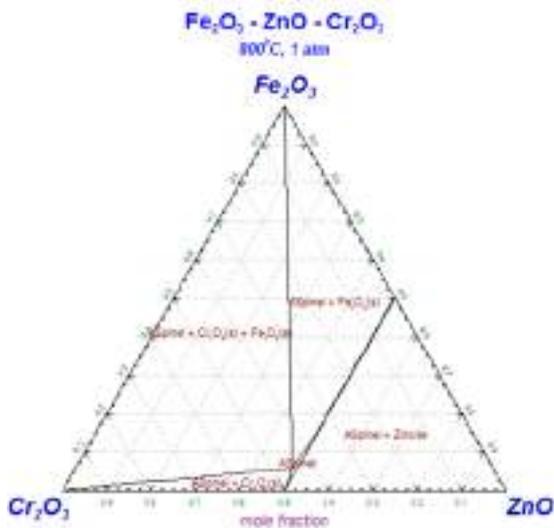


Figura 9. Diagramas de fases para 400°C y 800°C

CONCLUSIONES

Se obtuvo exitosamente la espinela $ZnCr_{x-2}Fe_2O_4$ (para $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) por el método de combustión en solución, presentando un patrón característico asociado al tipo de estructura, la cual se pudo evidenciar empleando difracción de rayos X. Los análisis composicionales de los polvos sintetizados permitieron evidenciar una pequeña presencia de materia orgánica, la cual, a través de los análisis termogravimétrico y calorimétrico se hizo evidente su pérdida, observándose además que a partir de $600\text{ }^\circ\text{C}$ comienza la formación de fase, mediante la ganancia de oxígeno y la disminución de energía, siendo esto debido a la estabilización de fase de acuerdo al aumento de la temperatura. A partir de la caracterización térmica, se

pudo observar la posible temperatura de formación, siendo posible tratar térmicamente los polvos con el fin de estudiar la evolución estructural en función de la temperatura, realizando calentamientos a 750 y $850\text{ }^\circ\text{C}$, con el fin de observar la coexistencia de varias fases en equilibrio térmico. A partir del estudio estructural de muestras a partir de la difracción de rayos X, fue posible evidenciar presencia de una segunda fase Fe_2O_3 en los compuestos con presencia de Cr, lo cual se puede explicar porque al presentarse sustitución catiónica de Cr por Fe se induce la formación de ferrita Fe_2O_3 al elevarse la temperatura. A partir de simulaciones realizadas con el software FactSage® se comprueba la coexistencia de la fase espinela $ZnCr_{x-2}Fe_2O_4$ con la ferrita Fe_2O_3 , y a su vez se muestra que a medida que aumenta la temperatura la espinela aumenta proporcionalmente la región, lo cual se manifiesta como una transformación de fase de la fase ferrita a la fase espinela.

REFERENCIAS

- M. J. Ahktar, M. Nadeem, S. Javaid y M. Atif (2009). Cation distribution in nanocrystalline $ZnFe_2O_4$ investigated using x-ray absorption fine structure spectroscopy. *J. Phys.: Condens. Matter* 21, 405303.
- T. Alone, S. E. Shirsath, R. H. Kadam y K. M. Jadhav (2011). Magnetic Hysteresis and Complex Initial Permeability of Cr^{3+} substituted Mn-

- Zn. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 5055 – 5060.
- M. A. Gabal y Y. M. Al Angari and S. S. Al-Juaid (2009). Synthesis, Structural and Magnetic Properties of Copper Substituted Nickel Ferrites by Sol-Gel. *Journal of Alloys and Compounds*, 118, 153 – 160.
- A.C.F.M. Costa, V.J. Silva, H.S. Ferreira, A.A. Costa, D.R. Cornejo, R.H.G.A. Kiminami, L. Gama (2009). Brown pigment of the nanopowder spinel ferrite prepared by combustion reaction. *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 2033–2037.
- B.L. Yang, D.S. Chen (2003), Synthesis and characterization of nanocrystallite ZnCrFeO₄, *Inorganic Chemistry Communications*, 6, 1623 – 1628.
- K. Patil, S. T. Aruna, S. Ekambaram (1997). Combustion synthesis. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2, 158 – 165.
- Farukh Iqbal, Mohamed Ibrahim Abd Mutalib, Maizatul Shima Shaharun, Maksudurrahman Khan, Bawadi Abdullah (2016) Synthesis of ZnFeO Using sol-gel Method: Effect of Different Calcination Parameters. *Procedia Engineering*, 148, 787-794.
- Frank Ofori Agyemang, Hern Kim (2016). Electrospun ZnFeO-based nanofiber composites with enhanced supercapacitive properties. *Materials Science and Engineering: B*, 211, 141-148.
- Yinglin Wang, Fangmeng Liu, Qiuyue Yang, Yuan Gao, Peng Sun, Tong Zhang, Geyu Lu (2016), Mesoporous ZnFeO prepared through hard template and its acetone sensing properties. *Materials Letters*, 183, 378-381.
- Yue Qu, Dong Zhang, Xue Wang, Hailong Qiu, Tong Zhang, Min Zhang, Ge Tian, Huijuan Yue, Shouhua Feng, Gang Chen (2017). Porous ZnFeO nanospheres as anode materials for Li-ion battery with high performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 721, 697-704.
- Ali Abbasi, Masood Hamadani, Masoud Salavati-Niasari, Sobhan Mortazavi-Derazkola (2017). Facile size-controlled preparation of highly photocatalytically active ZnCrO and ZnCrO/Ag nanostructures for removal of organic contaminants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 500, 276-284.
- S. Boumaza, A. Bouguelia, R. Bouarab, M. Trari (2009). Physical and photoelectrochemical studies for hydrogen photo-evolution over the spinel ZnCrO. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 11, 4963-4967.
- Reema Sarkari, Chatla Anjaneyulu, Vankudoth Krishna, Ramineni Kishore, Medak Sudhakar, Akula Venugopal (2011). Vapor phase synthesis of methylpyrazine using aqueous glycerol and ethylenediamine over ZnCrO catalyst: Elucidation of reaction mechanism.

- Catalysis Communications, 12, 1067-1070.
- B. F. Alves, Annelise Koop Alves, Bergmann Carlos, Novel (2013). Synthesis and Characterization of Nanostructures Materials. Berlin, 2013.
- Naveen Kumari, Vinod Kumar, S. K. Singh (2015). Chemical synthesis and magnetic investigations on Cr³⁺ substituted Zn-Ferrite superparamagnetic nano-particles. Ceramic International, 41, 1907-1911.