

اثر جانشانی روی بهجای منگنز بر ویژگی‌های ریزساختاری، نوری و فتوکاتالیزوری نانوذرات LaMnO_3

مریم نقوی، احمد قلیزاده*

دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۴/۲۱، نسخه نهایی: ۱۴۰۱/۷/۳۰)

چکیده: ویژگی‌های ریزساختاری، نوری و فتوکاتالیزوری نانوذرات $\text{LaMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) با پراش سنج پرتو ایکس، طیفسنج‌های رامان و تبدیل فوریه فروسرخ، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، طیفسنج پراکندگی انرژی پرتو X ، و طیفسنج فرابنفش بررسی شد. نتایج ساختاری نشانگر یک گذار فاز ساختاری از لوزی رخ (گروه فضایی $R\bar{3}c$) به راست‌گوشه (گروه فضایی $Pbnm$ I) است. منگنایت لانتانیم (LM) از امیدوار کننده‌ترین و کارآمدترین فتوکاتالیزورها برای تخریب آلاینده‌های آلی است. برای تعیین عملکرد فتوکاتالیزوری نانوذرات $\text{LaMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ، اثر سه عامل مقدار کاتالیزور، pH محلول و زمان تابش بر تخریب محلول آبی متیل اورانز (MO) و متیل بلو (MB) بررسی شد. $\text{MnLa}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ برای تخریب MO و MB زیر تابش نور خورشید تووانایی فتوکاتالیزوری بالاتری را نسبت به LM نشان داد. سازوکار احتمالی برای عملکرد فتوکاتالیزوری بهتر نمونه‌ها مورد بحث قرار گرفت. نمونه $\text{MnLa}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ پس از شش چرخه تخریب MO و MB در شرایط یکسان، هیچ اتلاف قابل توجهی را نشان نداد.

واژه‌های کلیدی: منگنایت لانتانیم؛ ویژگی‌های ریزساختاری؛ گذار فاز ساختاری؛ تخریب فتوکاتالیزوری.

سال‌های اخیر روی منگنایتها انجام شده است می‌توان به ذخیره‌سازی بار آنیونی از طریق پیوند اکسیژن در الکترودهای LaMnO_3 [۱۰] و ساخت کامپوزیت‌های سه‌گانه $\text{LaMnO}_3/\text{RGO/PANI}$ به عنوان یک الکترود کارآمد برای افزایش چگالی انرژی [۱۱]، اشاره کرد. دارای LaMnO_3 فعالیت کاتالیزوری بسیار خوبی در واکنش کاهمی-اکسایشی (ORR) است و از آنجا که این پروسکایت یک گیرنده الکترون و الماس یک ماده پشتیبان خاصیت مقاوم در برابر خوردگی است، کامپوزیت‌های الماس LaMnO_3 عملکرد ORR بهتری نسبت به LaMnO_3 دارند و فعالیت الکتروکاتالیزوری بسیار خوبی را از خود نشان می‌دهند [۱۲].

پروسکایت $\text{LaMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ به روش مخلوط مایع سنتز شده است [۱۳]. برازش الگوهای پراش پرتو X آن براساس روش ریتولد نشان دادند که اتم‌های منگنز و روی به طور تصادفی در جایگاه‌های هشت‌وجهی توزیع می‌شوند. با افزایش

مقدمه

پروسکایت‌های اکسیدی می‌توانند در هر یک از ساختارهای مکعبی، چارگوشی، راست‌گوشی و لوزی رخ شکل بگیرند [۲۱]. LaMnO_3 با ساختار مکعبی با گروه فضایی $Pm\bar{3}m$ یک پادفرومغناطیس است. لانتانیم مرکز یاخته مکعبی و منگنز مرکز هشت‌وجهی در برگرفته شده با شش یون اکسیژن را اشغال می‌کنند [۲]. وقتی La یا Mn با عناصر دیگر جایگزین شوند ماده یک گذار فلز-عایق را نشان می‌دهد [۴]. به دلیل ویژگی‌های بی‌مانند الکترونیکی، تحرک اکسیژن خوب و سرعت شارژ و تخلیه بالا، این ترکیب به عنوان ماده الکترود برای ابر-خازن بهطور گسترده به کار می‌رود [۵].

اثر روش‌های ساخت بر ویژگی‌های ریزساختاری و فتوکاتالیزوری LaMnO_3 بررسی شده است [۹-۶]. اغلب روش سل-ژل در ساخت نانوذرات کوچکتر با ویژگی فتوکاتالیزوری خوب استفاده می‌شود. از بررسی‌هایی که در

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۲۳۳ (۵۲۲۰۰۹۰)، نامبر: ۰۲۳۳ (۵۲۲۰۰۹۰)، پست الکترونیکی: gholizadeh@du.ac.ir

جانشانی یون‌های Zn^{2+} با شاعع یونی بسیار بزرگتر از Mn^{3+} اثر زیادی بر ویژگی‌های فیزیکی منگنایت لانتالیم دارد. در این پژوهش، با تغییر پارامترهای مهم فوتوكاتالیزوری pH ، مقدار فوتوكاتالیزور، زمان نوردهی و مقدار جانشانی، یک بررسی ویژگی فوتوكاتالیزوری نانوذرات منگنایت $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ به طور کامل بررسی شده‌اند.

روش‌های تجربی و مشخصه‌یابی

روش سیترات‌نیترات تهیه شدند [۱۸، ۱۷]. به این منظور، مقداری مناسب از نیترات لانتالیم شش‌آبه، نیترات منگنز شش‌آبه، نیترات روی شش‌آبه و اسید سیتریک در کمترین مقدار آب یونزدایی شده حل شدند. پس از مخلوط کردن محلول همه نیترات‌ها با محلول اسید سیتریک با نسبت مولی ۱:۱، آن‌ها را روی همزن مغناطیسی قرار دادیم تا محلول همگن به دست آید. سپس ظرف به دست آمده را به مدت ۳ ساعت درون حمام آب گرم $80^{\circ}C$ نگه داشتیم. پس از آن برای کامل شدن فرآیند احتراق در دمای $20^{\circ}C$ آن را به مدت ۱۶ ساعت در موره قرار دادیم و سرانجام برای کلسینه شدن به مدت ۳ ساعت در دمای $75^{\circ}C$ قرار گرفت. نام اختصاری نمونه‌ها با افزایش جانشانی در جدول ۱ آورده شده‌اند.

الگوهای پراش پرتوی ایکس (XRD) نمونه‌ها با پراش سنج AXS مدل D8 Advanced Bruker مجهز به لامپ $1,540\text{ \AA}$ و 30 kV (35 mA) با تابش به طول موج $1,540\text{ \AA}$ و صافی نیکل در گستره‌ی زاویه‌ای $2\theta = 20^{\circ}-80^{\circ}$ اتاق ثبت شد. تحلیل ساختاری نمونه‌ها از جمله تعیین دقیق ساختار بلوری و ثابت‌های شبکه با بسته نرمافزاری Fullprof انجام شد. طیف تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) نمونه‌ها با دستگاه پرکین-المر مدل RXI. انجام شد. همچنین طیف رامان نمونه‌ها با کانفوکال شرکت هوریبا ثبت شدند. ریخت‌شناسی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر-میدانی (FE-SEM) مدل MIRA3 انجام شد و اندازه متوسط ذرات با نرمافزار particle محاسبه گردید. ویژگی‌های نوری و فوتوكاتالیزوری نمونه‌ها براساس طیف جذبی (α) این نانوذرات ثبت شده با طیفسنج فرابینفس-مرئی (UV-Vis) مدل UNICO ۴۸۰۲ بررسی شد. گاف انرژی نمونه‌ها براساس روش تاوك و از برونيابی بخش خطی نمودار $(\alpha h\nu)$ نسبت به $h\nu$ (انرژی فوتون) تاوك بدست آمدند [۱۹].

X، حجم یاخته یکه افزایش می‌یابد که با تغییرات میانگین شاعع Zn^{2+} همخوانی دارد. در پژوهشی دیگر [۱۴]، گزارش شده است که طیف تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) برای ساختار ABO_3 دارای ۶ مد ارتعاشی cm^{-1} است که مدهای 442 و 444 مدهای فعال IR هستند. با افزایش جانشانی Zn^{3+} مد ارتعاشی کششی در صفحه افقی تقویت شده و به سمت عدد موج‌های کمی بالاتر منتقل می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که Zn^{3+} در همسایگی هشت‌وجهی MnO_4 صفحه افقی هشت‌وجهی MnO_4 را کج می‌کند. در طیف رامان نمونه‌های $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ ($x=0.05-0.4$)، قله‌های جذبی در حدود 500 و 615 cm^{-1} دیده شده‌اند که به ترتیب با مدهای ارتعاشی شی‌یان-تلر A_{g} و تنفسی B_{g} در صفحه افقی همخوانی دارند [۱۴]. با افزایش x عدد موج دو قله تغییر نمی‌کند، اما شدت آنها افزایش می‌یابد که این تقویت نشان دهنده واپیچش بیشتر هشت‌وجهی MnO_4 در صفحه افقی است.

در نمونه‌های $LaMn_{1-x}Ru_xO_3$ نوار ظرفیت به خوبی زیر پتانسیل اکسایش H_2O/O_2 قرار دارد که تولید اکسیژن را به طور مطلوبی ممکن می‌کند [۱۵]. کاهش گاف انرژی با افزایش جانشانی Ru میزان جذب نور توسط فوتوكاتالیزور را افزایش داده به طوری که تخریب رنگ MO را در $pH=2.5$ به خوبی انجام می‌دهند. براساس گزارش‌ها، در فعالیت‌های فوتوكاتالیزوری چند فرآیند بر روند تخریب رنگ‌ها اثر دارند. یک عامل اساسی در چنین فرآیندهایی است که در آن با pH در نظر گرفتن نوع آلاینده رنگ، مقدار pH مناسب باید تنظیم شود. در پژوهشی دیگر [۱۶]، تخریب فوتوكاتالیزوری رنگ متیلن بلو (MB) در محلول آبی با فوتوكاتالیست $La_{0.32}MnO_3$ زیر نور مرئی انجام شد. در این پژوهش، سه لامپ 40 W به عنوان منبع نوری به فاصله 5 cm از سطح محلول قرار داشتند و اثر pH در تخریب MB بررسی شد که بیشترین کارایی نمونه‌ها در $pH=5$ بدست آمد. نتایج نشان داد که 0.7 g/L فوتوكاتالیزور تا 70 min درصد محلول آبی MB را در 360 nm دقیقه تخریب می‌کند. همچنین آزمون قابلیت استفاده دوباره از نمونه سنتز شده با بازیافت نمونه جامد نشان داد که این ماده می‌تواند فعالیت فوتوكاتالیزوری خود را برای دست‌کم شش چرخه واکنش حفظ کند [۱۶].

در این کار، اثر جانشانی Zn^{3+} بر ویژگی‌های ریزساختاری، نوری و فوتوكاتالیزوری نانوذرات منگنایت $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ به طور جامع بررسی شده است. چنان که نتایج نشان می‌دهد،

جدول ۱ نوع ساختار، گروه فضایی، ثابت‌های شبکه و حجم یاخته یکه تمامی نمونه‌های $\text{LaMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

$D(\text{nm})$	V/z	$V(\text{\AA}^3)$	$c(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$	ساختار-گروه فضایی	نام اختصاری	نمونه
۳۰/۱۰	۵۸,۳۶۳	۳۵۰,۱۷۸	۱۳,۳۶۶۰	۵,۵۰۰۲	R $\bar{3}c$ شش‌گوشی -	LM	$x = 0, 0, 0$
۲۹,۷۴	۵۸,۵۲۳	۳۵۱,۱۴۲	۱۳,۳۴۷۴	۵,۵۱۱۶	R $\bar{3}c$ شش‌گوشی -	LMZ: 0.05	$x = 0, 0, 5$
۲۸,۶۱	۵۹,۳۳۹	۲۳۷,۳۵۸	۷,۸۵۵۸	۵,۴۷۸۱	۵,۵۱۵۵	Pbnm I راست‌گوشه -	LMZ: 0.1	$x = 0, 1, 0$
۲۶,۴۱	۵۹,۶۶۳	۲۳۸,۶۵۲	۷,۸۸۴۴	۵,۴۸۳۳	۵,۵۲۰۲	Pbnm I راست‌گوشه -	LMZ: 0.15	$x = 0, 1, 5$

میزان حذف گرما از نمونه و رطوبت محیط بستگی دارد [۲۴,۲۳]. براساس بررسی‌های گذشته ارتعاش‌های شبکه‌ای LaMnO_۳ برای ساختار بلورنگاری، تحلیل گروه عاملی لوزی‌رخ (LM) ۵ مد فعال رامان در حالی فاز راست‌گوشی LM تعداد ۲۴ فونون فعال رامان را نشان می‌دهد. افزایش مدهای فونون از ۵ به ۲۴ با تبدیل ساختار لوزی‌رخ به راست‌گوشی ناشی از سه اثر است: پایین آمدن تقارن بلوری، جابه‌جایی اتم‌های اکسیژن به جایگاه تقارن پایین از صفحه La، که ۶ ارتعاش فعال رامان جدید معرفی می‌کند و دو برابر شدن یاخته یکه که حالت‌های مرز منطقه ساختار لوزی‌رخ به حالت‌های مرکز منطقه از ساختار راست‌گوشی که به موجب آن ۹ مد دیگر فعال می‌شود [۲۵]. هم‌چنین ساختار راست‌گوشه را می‌توان با دو چرخش پی‌رامون راستهای ساختار مکعبی بدست آورد [۲۶]. در فاز لوزی‌رخ R $\bar{3}c$ در مرکز منطقه ۳۰ مد وجود دارند که در میان آن‌ها، ۵ مد فعال رامان، ۸ مد فعال IR و بقیه مدهای خاموش غیرفعال هستند. از ساختار لوزی‌رخ با چرخش هشت‌وجهی MnO_۳ در خلاف راستای [۱۱۱] می‌توان ساختار مکعبی می‌توان بدست آورد [۲۲,۲۶]. یکی از دلایل احتمالی تغییر شکل شبکه شعاع یونی متوسط عنصر جایگاه A است که با عامل انحراف کنترل می‌شود. برای عامل انحراف نزدیک به ۱، ساختار پروسکایت مکعبی می‌شود. افزون بر این، با کاهش شعاع $r_{\text{CN}}=6$ Å عامل انحراف با کوچکتر شدن زاویه پیوند منگنز-اکسیژن از 180° ، کاهش یافته و ساختار شبکه از مکعبی به لوزی‌رخ ($t=0.96$) تغییر می‌یابد. در ادامه با کاهش بیشتر عامل انحراف، ساختار شبکه از لوزی‌رخ به راست‌گوشی $(t=0.96)$ تبدیل می‌شود، که از واپیچش بیشتر هشت‌وجهی ایجاد می‌گردد. به هر حال، با افزایش جانشانی Zn²⁺ به جای کاتیون‌های Mn³⁺ برای حفظ خنثایی بار در ساختار منگنایت لاتالیم نیاز است که مقداری از یونهای Mn³⁺ تبدیل به Mn⁴⁺ شود. بنابراین نسبت Mn³⁺ به

بحث و بررسی ویژگی‌های ریزساختاری

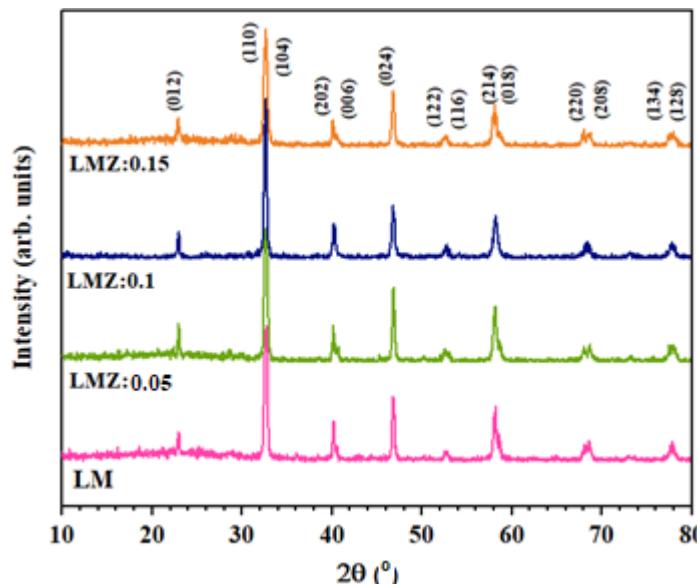
الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌های LaMn_{1-x}Zn_xO₃ (x = 0, 0, 5, 0, 1, 0, 15) در شکل ۱ نشان داده شده است. قله‌های دیده شده در ۲۳, ۳۳, ۴۱, ۴۷ و ۵۹ ° برای هر نمونه نشانه تشکیل یک فاز خالص پروسکایت منگنایت لانتانیم است [۴, ۲۰].

برای تعیین دقیق نوع ساختار بلوری و ثابت‌های شبکه ای نمونه‌ها با جانشانی Zn²⁺ الگوهای پراش پرتو X به روش ریتولد با نرم‌افزار Fullprof برآش شدند. مقادیر ثابت‌های شبکه‌ای یاخته یکه ساختارهای شش‌گوشی و راست‌گوشی به دست آمده برای همه نمونه‌ها در جدول ۱ آورده شده‌اند. دیده می‌شود که با جانشانی یون Zn²⁺ با شعاع یونی بزرگ‌تر ۰,۷۴۵ Å به جای یون Mn³⁺ (r_{CN}=0,۶۵ Å) در جایگاه هشت وجهی با عدد هم‌آرایی ۶، حجم یاخته LaMnO_۳ افزایش می‌یابد [۲۱]. هم‌چنین از داده‌های جدول مشخص است که با افزایش جانشانی به دلیل کاهش عامل انحراف (t) از مقدار یک، یک گذار فاز ساختاری از ساختار تقارن پایین‌تر راست‌گوشی با گروه فضایی R $\bar{3}c$ به ساختار تقارن پایین‌تر راست‌گوشی با گروه فضایی I Pbnm دیده می‌شود که این برای ترکیب‌های LaTiO_۳ و LaGaO_۳ نیز گزارش شده است [۲۲].

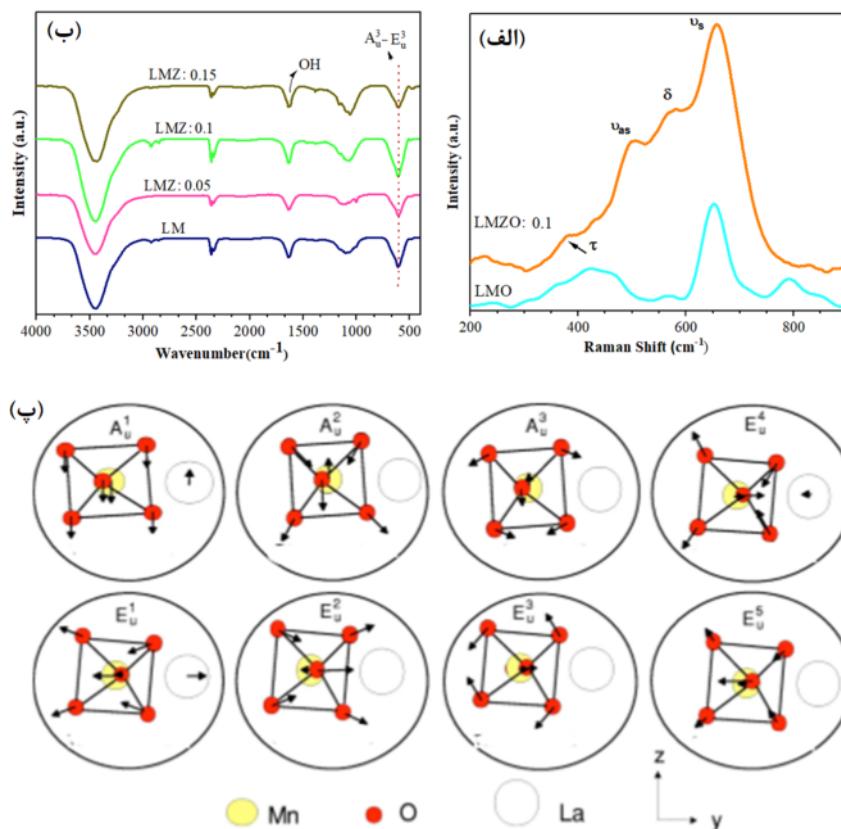
شكل‌های ۲ الف و ب به ترتیب طیف رامان و طیف FTIR نمونه‌های LaMn_{1-x}Zn_xO₃ را نشان می‌دهد. طیف سنجی رامان در درک تقارن بلور، تغییر شکل ساختاری و همچنین وابستگی آنها به مقادیر جانشانی مفید است. به طور کلی، تعداد بسامدهای مشخصه، تغییرات در بسامد، قطبش، پهنا و شدت قله‌های رامان به ترتیب به نوع ترکیب، مقدار و حالت کرنش شبکه یا تخلخل نمونه‌ها، تقارن و سمت‌گیری بلوری، کیفیت بلور (مقدار تغییر شکل ناکشسان) و مقدار ماده به کار رفته و همچنین تغییر پهنای قله به عامل‌های خارجی بسیاری چون

MnO_6 و در نتیجه گذار فاز ساختاری از لوزی رخ به راستگوشی می‌شود [۲۳].

Mn^{3+} افزایش می‌یابد که وجود کاتیون‌های Mn^{4+} با شعاعی بیونی کوچکتر از Mn^{3+} در مرکز هشت‌وجهی MnO_6 پروسکایت ABO_3 سبب ایجاد یک واپیچش هشت‌وجهی



شکل ۱ الگوهای XRD نمونه‌های پروسکایت $(x = 0, 0.05, 0.1, 0.15) \text{LaMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$.



شکل ۲ (الف) طیف رامان $(x = 0, 0.1) \text{LaMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ، (ب) طیف FTIR نمونه‌های $(x = 0, 0.05, 0.1, 0.15) \text{LaMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ، (پ) الگوی جابجایی بیونی مدهای فعال Au و Eu در سیستم پروسکایت LaMnO_3 .

می‌شود [۲۸-۲۶]. با جانشانی Zn در جایگاه Mn و کاهاش غلظت منگنز، بسامد و شدت قله‌های رامان افزایش می‌یابد. از تغییر شدت قله‌های رامان می‌توان نتیجه گرفت که حضور Zn^{۲+} نزدیک هشت‌وجهی MnO_۶ سبب کج‌شدگی صفحه افقی آن می‌شود. تغییر در موقعیت قله‌های رامان مربوط به ارتعاش-های کششی Mn-O-Mn و Mn-O_۶ مرتبط است که تغییر ساختار از فاز لوزی‌رخ به راستگوشی را توجیه می‌کند [۲۸-۲۳]. پهن‌شدگی قله‌ی کششی ممکن است ناشی از تغییر شکل ناکشسان دو ارتعاش کششی O-(Zn)-Mn و ارتعاش‌های Mn(Zn)-O باشد [۲۸]. کششی O-Mn(Zn) در هشت‌وجهی Mn(O_۶) باشد [۲۸]. طیف فروسرخ نمونه‌های LaMn_{۱-x}Zn_xO_۳ (۰/۱، ۰/۱۵) در شکل ۲ ب نشان داده شده است. یک قله جذب نمونه LM در cm^{-۱} ۴۰۰-۴۰۰۰ در گستره‌ی بسامدی x=۰،۰/۰۵ در شکل ۲ مربوط به مد ارتعاش کششی E_u^۳ و A_u^۳ مشخصه فلز-اکسیژن (Mn-O) ساختار پروسکایت است [۲۹]. یون‌های سیترات‌به عنوان عامل توزیع کننده عمل کرده و طی سنتز نمونه‌ها، با کنترل رشد ذرات باعث یکنواختی در اندازه و شکل نانوذرات می‌شوند. قله‌ی دیده شده در cm^{-۱} ۱۶۳۸ مربوط به COOH است که می‌تواند پیوند اسید سیتریک به سطح نانوذرات را تأیید کند [۳۱،۳۰].

شکل ۳ تصاویر ریخت‌شناسی و همچنین نتایج طیف‌سنجدی پراکندگی انرژی برتوی x (EDS) دو نمونه LaMn_{۱-x}Zn_xO_۳ (۰/۰، ۰/۰۱) را نشان می‌دهد. ریختار نمونه LaMnO_۳ شامل توزیع یکنواختی از ذرات تقریباً کروی است که با جانشانی Zn تخلخل سطحی نیز ایجاد می‌شود. مقدار میانگین نانوذرات بدست آمده با استفاده از رسم توزیع اندازه ذرات و برآش باتابع توزیع لگاریتمی-نممال در هر تصویر داده شده است. این مقادیر بزرگ‌تر از اندازه بلورک به دست آمده از داده‌های پراش پرتو X و رابطه شر رهستند که نشان می‌دهد که هر ذره از چند بلورک تشکیل شده است. براساس نتایج به دست آمده، اندازه بلورک و اندازه ذرات با افزایش جانشانی Zn^{۲+} کاهاش می‌یابد. دلایل متعددی برای کاهاش اندازه ذرات می‌توان پیشنهاد کرد؛ نخست، تفاوت زیاد بین شاعرهای یونی Zn^{۲+} (r_{CN:6}=۰/۷۴۵ Å) و Mn^{۳+} (r_{CN:6}=۰/۶۵ Å) باعث ایجاد تنفس‌های نقص‌های در شبکه LM می‌شود که از رشد بیشتر ذرات جلوگیری می‌کند. دوم، از آنجا که

در ناحیه طیفی فروسرخ، جذب نور به وسیله یک ماده ناشی از برهم‌کنش‌های میان ارتعاش‌های پیوند شیمیایی نمونه و تابش نور است. در اینجا برای بررسی تعییرات ساختاری، شکل‌گیری فازهای بلوری و قدرت پیوند عنصر در مکان‌های A و B در پروسکایت‌های ABO_۳ از طیف‌سنجدی FTIR استفاده شد. طیف جذب فروسرخ در پروسکایت‌ها به تغییر شکل هشت‌وجهی MnO_۶ پروسکایت ABO_۳ وابسته است. عامل انحراف نشان‌دهنده میزان تغییر شکل پروسکایت‌ها از حالت مکعبی است. در پروسکایت ABO_۳، جانشانی اتم‌های مهمان در جایگاه‌های A و B ویژگی‌های ارتعاشی اتم‌های میزان را تغییر می‌دهد. شکل ۲ ب طرحواره‌ای از مدهای ارتعاشی ساختار LaMnO_۳ را نشان می‌دهد. در طیف فروسرخ، ۸ مد فعال A_u^۱ در بسامدهای پایین در گستره‌ی ۱۵۲-۱۹۲ cm^{-۱} وجود دارد. مد فعال E_u^۱ در طول محور Z وجود ندارد. این مد ارتعاشی E_u^۱ نسبت به تغییر شکل ساختار لوزی‌رخ حساس است. مد E_u^۲ ناشی از ارتعاش یون‌های لانتانیم و هشت‌وجهی‌های MnO_۶ در خلاف جهت هم است. مدهای ارتعاشی A_u^۲ و E_u^۲ که در گستره‌ی عدد موج ۳۱۰-۴۸۸ cm^{-۱} رخ می‌دهند مربوط به ارتعاش خمی Mn-O بوده که حساس به گذارهای فاز ساختاری هستند. مدهای E_u^۳ و A_u^۳ ارتعاش کششی زاویه M-O را در گستره‌ی عدد موج ۶۲۰-۵۱۰ cm^{-۱} نشان می‌دهد. مد E_u^۴ ارتعاش پیچشی اکسیژن در هشت‌وجهی را نشان می‌دهد که در پروسکایت‌های مکعبی و لوزی‌رخ ناپدید می‌شود. سرانجام مد آخر E_u^۵ نشانگر حرکت یون‌های Mn است. پهن شدن قله‌ها در بسامدهای بالا مربوط به تغییر شکل یان تLER است [۲۷].

طیف رامان دو نمونه LaMn_{۱-x}Zn_xO_۳ (۰/۱ و x=۰) در گستره‌ی بسامدی ۲۰۰-۹۰۰ cm^{-۱} در شکل ۲ الف نشان داده شده است. در طیف رامان نمونه LM، قله‌هایی بلند در حدود ۴۲۱ cm^{-۱} (U_s) و ۶۵۱ cm^{-۱} (U_{as}) دیده می‌شود که براساس گزارش‌ها [۲۰ و ۲۶-۲۵]، این مدها را می‌توان به فونون‌های فاز لوزی‌رخ نسبت داد. در طیف رامان نمونه LMZ:0.1، مد کششی متقاضی (U_s) در حدود ۶۵۷ cm^{-۱} قرار دارد. دو مد در بسامدهای ۵۸۱ cm^{-۱} و ۵۰۸ (δ) cm^{-۱} با قله ۶۵۷ cm^{-۱} ترکیب می‌شوند و مد کج‌شدگی (τ) در بسامد ۳۸۱ cm^{-۱} ظاهر

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g)$$

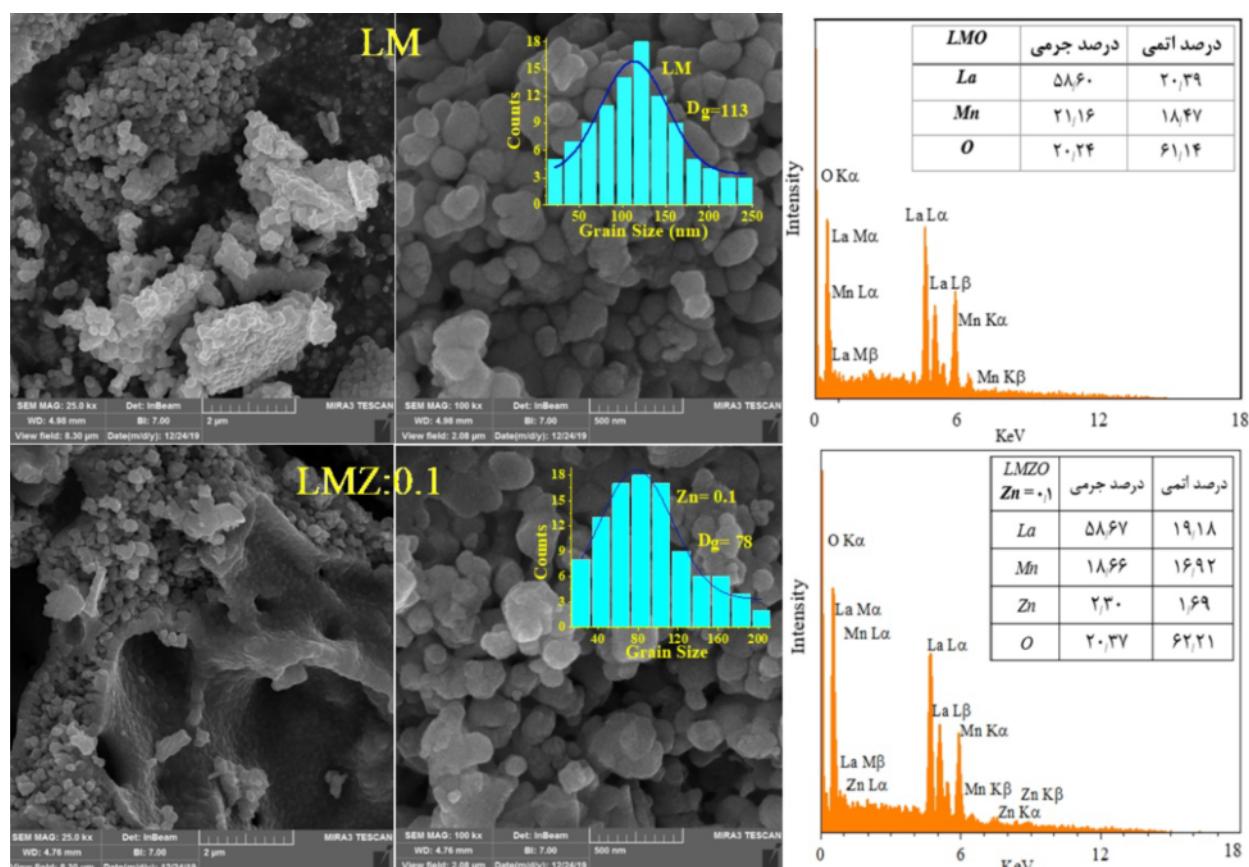
که در آن $h\nu$ انرژی فوتون (بر حسب الکترون ولت)، α ضریب جذب و B یک ثابت است. n برای گذار مستقیم برابر با ۲ و برای گذار غیرمستقیم برابر با ۱/۲ است. از آنجا که گاف انرژی نمونه‌های این پژوهش مستقیم هستند، مقادیر گاف انرژی نمونه‌ها از برونویابی بخش خطی نمودار $(\alpha h\nu)^n$ با محور $h\nu$ بدست آمد. چنان که در شکل ۴ دیده می‌شود، مقادیر گاف انرژی نمونه‌ها با افزایش جانشانی Zn^{2+} به جای Mn^{3+} افزایش می‌یابد. براساس گزارش‌های پیشین، دلایل مختلفی باعث تغییر اندازه گاف انرژی می‌شوند: ۱- اندازه ذرات، ۲- غلظت آلایش، ۳- تغییر شکل بلوری یان-تلر، ۴- نظم مغناطیسی، ۵- چگالی الکترون-حفره، ۶- اختلاف الکترونکشانی اتم جانشانی [۳۵]، ۷- اثر تعداد الکترونها رسانش بر پایه معادله برشتاین-موس (B-M) و ۸- طول پیوند (سه نوع مد کششی هشت‌وجهی بر طول پیوند اثر می‌گذارند) [۱۵].

پیوند Zn-O قوی‌تر از پیوند Mn-O است (الکترونکشانی Zn^{2+} کمی بیشتر از Mn^{3+} است)، جایگزینی یون غیرمغناطیسی به جای Mn^{3+} در LM منجر به کاهش غلظت تهیجاهاست اکسیژن و در نتیجه حرکت کمتر آنها بین ذرات شده که این موجب کاهش اندازه ذرات با افزایش جانشانی Zn^{2+} می‌شود [۱۷]. سوم، مقادیر اسید سیتریک در نمونه‌ها با بمباران ذرات می‌تواند به تشکیل نانوذرات کوچکتر LM کمک کند [۳۲]. نتایج تحلیل طیف‌های EDS در سمت راست شکل ۳ آورده Mn , Zn , O و La در این طیف‌ها و همچنین هموخوانی داده‌های تحلیلی در مورد درصد اتمی و درصد وزنی این عناصر در نمونه‌ها بیانگر ساخت موفق نانوذرات لانتانیم منگنات است.

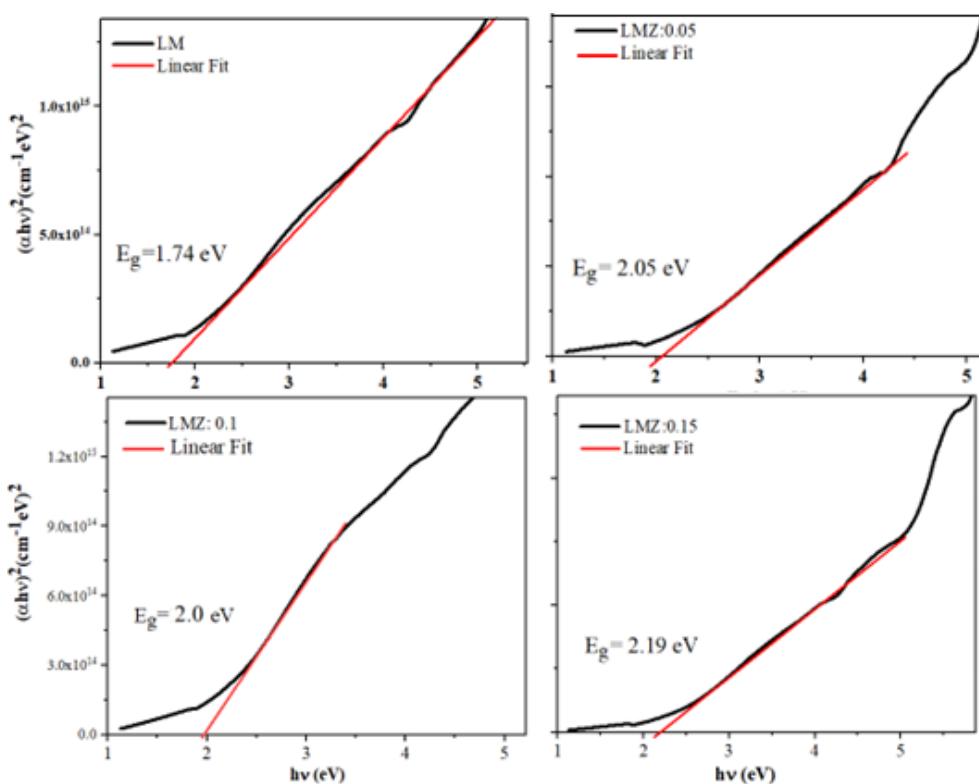
ویژگی‌های نوری

گاف انرژی (E_g) نمونه‌ها براساس منحنی جذب (A) آن‌ها و با استفاده از رابطه تاوک برآورد شد [۱۹]:

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g) \quad (1)$$



شکل ۳ تصاویر FESEM در دو مقیاس nm و μm و نتایج EDS دو نمونه $(x = ۰, ۰.۱)LaMn_{1-x}Zn_xO_3$



شکل ۴ منحنی $(\alpha h v)^2$ نسبت به $h v$ برای نمونه‌های $\text{LaMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$. ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$)

آلایش از حد مشخصی فراتر رود، که بتواند همه حالت‌های قابل دسترس زیر نوار رسانش را پر کند، سطح فرمی به انرژی بالاتر منتقل شده و باعث افزایش گاف انرژی این نمونه می‌شود [۱۵].

ویژگی‌های فوتوكاتالیزوری

متیل اورانٹ (MO) و متیل بلو (MB) در شرایط خنثی ($\text{pH}=7$) ماده‌های رنگی بسیار پایدار هستند و با مقدار کمی از آنها در آب، تخریب یا رنگ کردن آنها سخت است [۱۶]. pH عامل مهمی در کنترل جذب سطحی انواع جامد است. اثر pH های مختلف در جذب ppm از محلول های آبی MO و MB نمونه LM بررسی شد که نتایج در شکل ۵ الف نشان داده شده است. با اندازه‌گیری منحنی‌های جذب UV-Vis بیشترین جذب مشخصه محلول های آبی MB و MO به ترتیب در طول موجه‌ای ۵۰۸ و ۶۰۱ نانومتر دیده شد. به هر حال، بیشترین جذب محلول های آبی MB و MO به ترتیب در pH=۲ و pH=۳/۰۴ بدست آمد.

تخریب محلول های MO با pH=۲ و MB با pH=۳/۰۴ با

در این پژوهش، اندازه ذرات نمی‌تواند دلیل تغییر اندازه گاف انرژی باشد، زیرا اندازه نانوذرات به اندازه‌ای نیست که پدیده محدودیت کواتسومی رخ دهد؛ این پدیده در مورد نانوذرات کوچکتر از ۱۰ نانومتر معتبر است. براساس گزارش‌های پیشین، نوار ظرفیت LM از اربیتال O-2p در حالی که نوار رسانش آن از اربیتال Mn-3d تشکیل شده است، در نتیجه گاف انرژی LM در بین اربیتال‌های 2p و 3d تغییر می‌کند [۳۷-۳۵]. بین اربیتال‌های d فلز منگنز و اربیتال‌های 4p اکسیژن به دلیل نزدیکی انرژی و همپوشانی مکانی هیبریدشده‌گی رخ می‌هد. افزایش الکترونکشانی فلز باعث افزایش میزان هیبریدشده‌گی آن و اکسیژن با تغییر مکان اربیتال d فلز و اوربیتال 2p اکسیژن در انرژی نزدیکتر می‌شود. قدرت هیبریدشده‌گی ویژگی‌های الکترونیکی این مواد را کنترل می‌کند. از آنجا که الکترونکشانی Zn کمی بیشتر از Mn است، انتظار نمی‌رود که جانشانی Zn بهجای Mn چندانی بر گاف نواری داشته باشد [۳۵]. به هر حال، افزایش گاف انرژی را می‌توان به اثر نوار B-M تغییر شکل یان-تلر مشاهده شده با جانشانی Zn نسبت داد. در صورتی که سطح

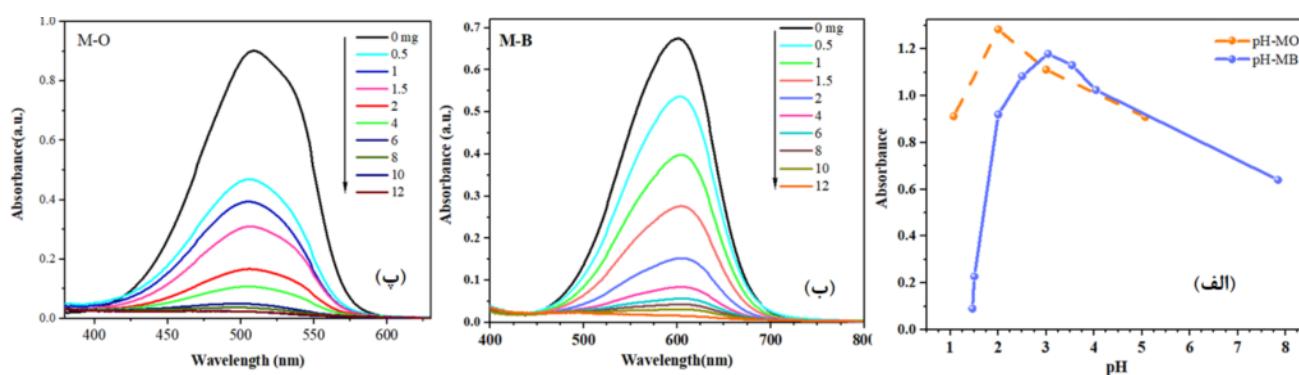
سرعت تخریب می‌کند. به هر حال، گذار فاز ساختاری دیده شده در نمونه ۰.۱ LMZ: و احتمال حضور همزمان دو فاز لوزی‌رخ و راستگوشی به افزایش درصد تخریب این نمونه نسبت به نمونه ۰.۱۵ LMZ: کمک می‌کند [۱۷]. ساختار متخلخل با سطح موثر خوب مسئول جذب بیشتر مولکول‌های رنگ است و با ارائه مکان‌های واکنش بیشتر، میزان واکنش با بازده را افزایش می‌دهد و این برای هر دو مدل آلاینده MB و MO صادق است.

سه فرآیند جذب مولکول‌های رنگ، جذب نور مرئی و سازوکار انتقال و جداسازی بار نقش مهمی در واکنش فوتوكاتالیزوری دارند [۳۷]. برای درک سازوکار فعالیت فوتوكاتالیزوری، تعامل بین ذرات رنگ MO و MB زیر نور خورشید با توجه به شکل ۶ ث برسی شد. در سیستم واکنش برای تخریب، انرژی نور بیشتر از انرژی آستانه است. جذب تابش توسط نمونه LM باعث تحریک الکترون‌ها می‌شود. الکترون برانگیخته شده از نوار ظرفیت به نوار رسانش رفته و در نوار ظرفیت حفره ایجاد می‌شود. حفره‌های تولید شده در نوار ظرفیت فوری با مولکول‌های رنگ اکسید شده یا توسط گروه‌های هیدروکسیل سطحی، یعنی با H_2O یا OH^- جذب می‌شوند تا رادیکال‌های هیدروکسیل OH^\bullet تولید کنند. این رادیکال‌های OH^\bullet بیشتر مسئول تجزیه و تغییر رنگ آلی هستند [۱۶ و ۳۷]. الکترون‌های تحریک شده در نوار رسانش با O_2 جذب شده در سطح فوتوكاتالیزور جذب واکنش می‌دهند تا رادیکال ابراکسید (O^\bullet) شکل ۷ گیرد.

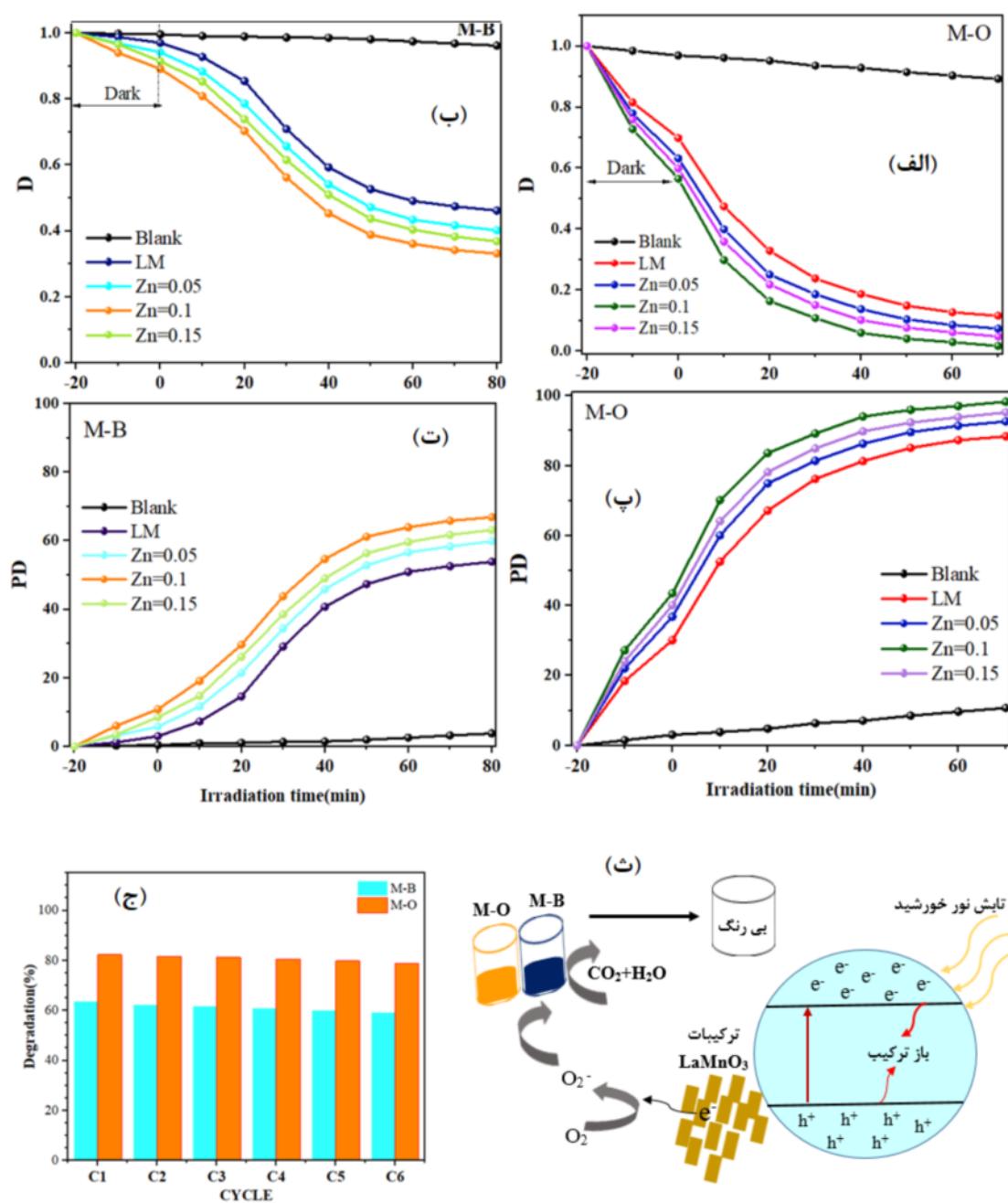
افزوzen مقدارهای مختلف ۱۲، ۱۰، ۴، ۶، ۸، ۱، ۱.۵، ۲، ۰.۵ میلی‌گرم از نمونه پایه LM زیر تابش نور مرئی بررسی شد. چنان که در شکل‌های ۵ ب و پ دیده می‌شود با افزایش مقدار نمونه، تخریب رنگ MB و MO افزایش می‌یابد. البته، با توجه به منحنی‌های جذب در این شکل‌ها، با افزایش مقدار کاتالیزور، در مقدارهای ۱۲ تا ۶ میلی‌گرم اختلاف چندانی در میزان تخریب محلول‌های آبی MB و MO نشده است، از این رو ۶ میلی‌گرم به عنوان مقدار مطلوب برای کاتالیزور در آزمایش‌های بعدی در نظر گرفته شد.

شکل‌های ۶ الف و ب، تخریب رنگ D (نسبت غلظت باقی - مانده C_0 به غلظت اولیه C_0 در واحد زمان) برای محلول‌های آبی MB و MO توسط نمونه‌های $\text{LaMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ (۰.۱۵، ۰.۱۰، ۰.۰۵، ۰.۰۱، $x = 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12$) را نشان می‌دهد. همه نمونه‌ها در شرایط یکسان بررسی شده‌اند. کاتالیزور موجود در محلول رنگی در دو گستره زمانی ۱۰ دقیقه‌ای در تاریکی هم‌زده شده و تغییر غلظت در نبود تابش نور خورشید سنجیده شد. با توجه به شکل، فرآیند تخریب در تاریکی عملکرد قابل قبولی داشت، اما نمونه‌ها تخریب بهتری را در حضور نور خورشید از خود نشان دادند. به بیان دیگر، فعالیت پروسکایت LM و جانشانی در جایگاه Mn آن برای تخریب رنگ MB و MO مسیری فعال و مناسب برای نور است.

شکل‌های عپ و ت نشان می‌دهند که با افزایش مقدار جانشانی Zn کوچک شدن اندازه ذرات و افزایش تخلخل، تخریب محلول‌های آبی MB و MO نیز افزایش می‌یابد، به‌طوری که نمونه ۰.۱ LMZ: در مقایسه با سایر نمونه‌ها به



شکل ۵ (الف) اثر pH بر جذب MO و MB، (ب) منحنی اثر مقدار فوتوكاتالیزور بر جذب MO و (پ) نمونه LMZ: .



شکل ۶ (أ) و (ب) منحنی‌های تخریب، (پ) و (ت) منحنی‌های درصد تخریب محلول‌های آبی MB و MO نمونه‌های آبی $\text{LaMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ در تخریب دو رنگ MB و MO و (ج) چرخه مصرف نمونه Zn: 0.1، 0.05، 0.1، 0.15 در تخریب دو رنگ نموده اند.

چرخه کامل تخریب فتوکاتالیزوری محلول های آبی با دستگاه فرامرزگریزی بازیافت شدند. نمونه‌ها پس از هر بار جمع‌آوری با مقدار مناسب آب یونزدایی شده شسته شدند. با شرایطی که گفته شد، در هر مرحله فعالیت فتوکاتالیزور نمونه جامد بررسی شد. شکل ۶ ج نشان می‌دهد که این ماده می‌تواند

عملکرد پایداری و قابلیت استفاده دوباره فتوکاتالیزورها از نظر کاربردهای اقتصادی و عملی مهم هستند [۱۶]. قابلیت استفاده دوباره نمونه‌های سنتز شده با بازیافت نمونه جامد پس از تخریب فتوکاتالیزور مولکول‌های MB و MO زیر تابش نور مرئی بررسی شد. نانوذرات پروسکایت استفاده شده در یک

system.” Journal of materials research and technology 7 (2018) 77-81.

[5] Mefford, J. T., Hardin, W. G., Dai, S., Johnston, K. P., & Stevenson, K. J. “Anion charge storage through oxygen intercalation in LaMnO_3 perovskite pseudocapacitor electrodes.” Nature materials, 13(2014) 726.

[6] T. Raoofi, M.H. Ehsani, D. Sanavi khoshnood, “Investigation of particle size effect on structural and magnetic properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ manganite”, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 24 (2017) 691-702.

[7] Ahmad Gholizadeh, “Structural and magnetic investigations of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$) perovskite nano-particles”, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 22 (2015) 599-606.

[8] Sh. Abarashi, N. Tajabor, M. Rezaei, M. Behdani, “Synthesis of $\text{La}0.7\text{Ca}0.3-x \text{Sr}_x\text{MnO}_3$ nano-crystallites by mechanical activation and study their microstructure and magnetotransport properties”, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 18 (2010) 301-312.

[9] M. R. Alinejad, N. Tajabor, S. Masoomi, “Effect of substitution of cobalt on crystal structure and magnetoresistance of $\text{La}0.75\text{Sr}0.2\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ compositions prepared by sol-gel technique”, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 14 (2006) 413-430.

[10] Tian, H., Lang, X., Nan, H., An, P., Zhang, W., Hu, X., & Zhang, J. “Nanosheet-assembled $\text{LaMnO}_3@ \text{NiCo}_2\text{O}_4$ nanoarchitecture growth on Ni foam for high power density supercapacitors.” Electrochimica Acta. (2019) 318 (2019) 651-659.

[11] Shafi, P. M., Ganesh, V., & Bose, A. C. “ $\text{LaMnO}_3/\text{RGO}/\text{PANI}$ Ternary Nanocomposites for Supercapacitor Electrode Application and Their Outstanding Performance in All-Solid-State Asymmetrical Device Design.” ACS Applied Energy Materials, 1 (2018) 2802-2812.

[12] Huang, H., Liu, Q., Lu, B., Wang, X., & Hu, J. “ LaMnO_3 -diamond composites as efficient oxygen reduction reaction catalyst for Zn-air battery.” Diamond and Related Materials 91 (2019) 199-206.

فعالیت فتوکاتالیزوری خود را برای ۶ چرخه واکنش حفظ کند.

برداشت

ویژگی‌های ریزساختاری، نوری و فتوکاتالیزوری نانوذرات $\text{LaMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ تهیه شده به روش سیترات-نیترات بررسی شد. الگوهای XRD نمونه‌ها نشانگر تشکیل یک سیستم پروسکایت منگنایت لانتانیم بدون حضور فاز ناخالصی هستند. حضور یون‌های Zn^{2+} به جای Mn^{3+} سبب کجشدنی صفحه افقی هشت‌وجهی MnO_6 می‌شود که گذار ساختاری از فاز لوزی‌رخ به راستگوشی را توجیه می‌کند. تصاویر SEM نمونه‌ها گویای افزایش میزان تخلخل و کاهش اندازه نانوذرات با افزایش جانشانی Zn^{2+} است. جابه‌جایی و افزایش تعداد مدهای ارتعاشی در طیف رامان نمونه‌ها این گذار فاز ساختاری را توضیح می‌دهند. افزایش گاف انرژی نمونه‌ها با افزایش جانشانی Zn^{2+} را می‌توان به اثر نوار B-M و تغییر شکل یان-تلر دیده شده نسبت داد. افزایش درصد تخریب نمونه‌ها با افزایش جانشانی Zn^{2+} را می‌توان به گذار فاز ساختاری دیده شده و افزایش تخلخل ربط داد.

قدرتانی

نویسنده‌گان مقاله از حمایت معاونت محترم پژوهشی دانشگاه دامغان برای انجام این کار تشکر و قدردانی می‌نمایند.

مراجع

- [1] J. B. Goodenough, I. Kazeminezhad, “Colossal Magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ Perovskites.” Aust. J. Phys, (1999).
- [2] A. Gholizadeh, “The effects of A/B-site substitution on structural, redox and catalytic properties of lanthanum ferrite nanoparticles.” Journal of Materials Research and Technology 8 (2019) 457-466.
- [3] Mo, H., Nan, H., Lang, X., Liu, S., Qiao, L., Hu, X., & Tian, H. “Influence of calcium doping on performance of LaMnO_3 supercapacitors.” Ceramics International, 44 (2018) 9733-9741.
- [4] Supelano, G. I., Barón-González, A. J., Santos, A. S., Ortíz, C., Gómez, J. A. M., & Vargas, C. A. P. “Effect of Mg addition on LaMnO_3 ceramic

- (SOFC-IV)", THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, INC., (1995).
- [23] Dodiya, N., & Varshney, D. "Structural properties and Raman spectroscopy of rhombohedral $La_{1-x}Na_xMnO_3$ ($0.075 \leq x \leq 0.15$). Journal of Molecular Structure 1031 (2013) 104-109.
- [24] Martín-Carrón, L., De Andres, A., Martínez-Lope, M. J., Casais, M. T., & Alonso, J. A. "Raman phonons as a probe of disorder, fluctuations, and local structure in doped and undoped orthorhombic and rhombohedral manganites". Physical Review B, 66 (2002) 174303.
- [25] Gnezdilov, V. P., Yeremenko, A. V., Pashkevich, Y. G., Lemmens, P., Güntherodt, G., Shiryaev, S. V., & Barilo, S. N. Phonon Raman scattering in $LaMn_{1-x}Co_xO_3$ ($x = 0, 0.2, 0.3, 0.4$, and 1.0). Low Temperature Physics, 29 (2003) 963-966.
- [26] Gao, F., Chen, J., Farhoudi, M. M., Wang, X. L., & Dou, S. X. "Structures, and far-infrared and Raman spectra of $GdMn_{1-x}Co_xO_3$ ($x=0-1.0$). Thin Solid Films 518 (2003) e24-e27.
- [27] De Marzi, G., Popović, Z. V., Cantarero, A., Dohčević-Mitrović, Z., Paunović, N., Bok, J., & Sapiña, F. "Effect of A-site and B-site substitution on the infrared reflectivity spectra of $La_{1-y}A_y Mn_{1-x}B_xO_3$ ($A = Ba, Sr$; $B = Cu, Zn, Sc$; $0 < y \leq 0.3$; $0 \leq x \leq 0.1$) manganites." Physical Review B 68 (2003) 064302.
- [28] Van Minh, N., Kim, S. J., & Yang, I. S. "Effect of Ni on structure and Raman scattering of $LaMn_{1-x}Ni_xO_3 + \delta$." Physica B: Condensed Matter, 327(2003) 208-210.
- [29] A. Ahmad, H. Bae, and I. Rhee. "Silica-coated gadolinium-doped lanthanum strontium manganite nanoparticles for self-controlled hyperthermia applications." AIP Advances 8 (2018) 015108.
- [30] S. Farhadi, F. Mahmoudi, M. M. Amini, M. Dusek, and M. Jarosova. "Synthesis and characterization of a series of novel perovskite-type $LaMnO_3$ /Keggin-type polyoxometalate hybrid nanomaterials for fast and selective removal of cationic dyes from aqueous solutions." Dalton Transactions 46 (2017) 3252-3264.
- [13] I. Alvarez-Serrano, C. Pico, and M. L. Veiga. "Structural characterization, electric and magnetic behaviour of Zn-doped manganites" Solid state sciences 6 (2004) 1321-1326.
- [14] S. Hu, L., Tong, W., Zhu, H., & Zhang, Y. "The effects of Jahn-Teller distortion changes on transport properties in $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$." Journal of Physics: Condensed Matter, 15 (2003) 2033.
- [15] E. A. S. Patra, G. Gogoi, R. K. Sahu, and M. Qureshi. "Modulating the electronic structure of lanthanum manganite by ruthenium doping for enhanced photocatalytic water oxidation." Physical Chemistry Chemical Physics 19, no. 19 (2017): 12167-12174
- [16] A. Arabi, M. Fazli, and M. H. Ehsani. "Synthesis and characterization of calcium-doped lanthanum manganite nanowires as a photocatalyst for degradation of methylene blue solution under visible light irradiation." Bulletin of Materials Science 41, no. 3 (2018): 77.
- [17] Esmaili L., Gholizadeh A., "Effect of temperature and concentration of bismuth nitrate mole on structural, magnetic and photocatalytic properties of bismuth ferrite", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 26 (2019) 1013-1026.
- [18] A. Gholizadeh, and M. Beyranvand, "Structural, magnetic, elastic, and dielectric properties of $Mg_{0.3-x}Ba_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ nanoparticles", Physica B: Physics of Condensed Matter, 584 (2020) 412079.
- [19] Gholizadeh A., Tajabor N., "Influence of N₂- and Ar-ambient annealing on the physical properties of SnO₂:Co transparent conducting films", Materials Science in Semiconductor Processing 13 (2010) 162.
- [20] Gong, F., Tong, W., Tan, S., & Zhang, Y. "Large effect of small Zn doping on the electric and magnetic properties in $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ ". Physical Review B, 68 (2003) 174410.
- [21] R.D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", Acta Crystallogr. A 32 (1976) 751-767
- [22] M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.C. Singhal, "Proceedings of the fourth international symposium on SOLID OXIDE FUEL CELLS

- and Correlated Metals.” Springer, Berlin, Heidelberg 119 (1995) 95-105.*
- [35] Arima, T. H., & Tokura, Y. “*Optical study of electronic structure in perovskite-type RMO_3 ($R=La, Y; M= Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$).*” Journal of the Physical Society of Japan, 64 (1995) 2488-2501.
- [36] M. Satpathy, S., Popović, Z. S., & Vukajlović, F. R. “*Density-functional studies of the electronic structure of the perovskite oxides: $La_{1-x}Ca_xMnO_3$* ”, Journal of applied physics, 79 (1996) 4555-4557.
- [37] Kumar, S. R., Abinaya, C. V., Amirthapandian, S., & Ponpandian, N. “*Enhanced visible light photocatalytic activity of porous $LaMnO_3$ sub-micron particles in the degradation of rose bengal.*” Materials Research Bulletin 93 (2017) 270-281.
- [31] Z. Sihab, F. Puleo, G. Pantaleo, V. La Parola, José Luis Valverde, Sonia Gil, Leonarda Francesca Liotta, and Anne Giroir-Fendler. “*The Effect of Citric Acid Concentration on the Properties of $LaMnO_3$ as a Catalyst for Hydrocarbon Oxidation.*” Catalysts 9 (2019) 226.
- [32] N. Shamgani, A. Gholizadeh, “*Structural, magnetic and elastic properties of $Mn_{0.3-x}Mg_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_3O_4$ nanoparticles*”, Ceramics International 45 (2019) 239–246.
- [33] Thakur, P., Thakur, A., & Yadav, K. “*Study of variation in the band gap with concentration of TiO_2In ($(LaMnO_3)_{1-x}/(TiO_2)_x$ (where $x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ and 0.4) nanocomposites.*” AIP Publishing LLC. 1728 (2016) 020414.
- [34] T. Hamada, N., Sawada, H., & Terakura, K. “*Electronic Band Structures of $LaMO_3$ ($M= Ti, V, Cr, Ni, Cu$) in the Local Spin-Density Approximation In Spectroscopy of Mott Insulators*