

سنتز نانوساختار BiFeO_3 به روش سنتز احتراقی با کمک میکروویو و بررسی فعالیت

فتوکاتالیزگری آن در تخریب نارنجی متیل

محبوبه ربانی^{۱*}، رحمت اله رحیمی^۲، احسان عباسی^۳

^{۱*}- نویسنده مسئول، استادیار گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران m_rabani@iust.ac.ir

^۲- استادیار، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران rahimi_rah@iust.ac.ir

^۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران mah.rabani@gmail.com

تاریخ دریافت: ۹۶ تاریخ پذیرش: ۹۶

چکیده

انواع متفاوتی از آلاینده‌ها در آب، خاک و هوا وجود دارند که اثرات زیان آوری بر سلامت انسان، گیاهان و جانوران داشته و محیط زیست طبیعی را تحت تأثیر قرار می‌دهند. آلودگی آب در اثر مواد مختلف شیمیایی که در واحدهای صنعتی مختلف تولید و به آب‌های سطحی و یا زیر زمینی و یا هوا وارد می‌شود یکی از تهدیدهای عمده محیط زیست به‌شمار می‌رود و رفع آنها یکی از چالش‌های مهمی است که در زندگی امروز انسان مطرح است. از این‌رو فعالیت‌های وسیعی صورت می‌گیرد تا پساب‌های صنعتی قبل از ورود به محیط زیست تصفیه شده و مواد آلاینده آن حذف گردد. بیسموت فریت BiFeO_3 از مواد مهم چند فروتیک است که بالاتر از دمای محیط دارای هر دو خاصیت فروالکتریکی و مغناطیسی می‌باشد. کاربردهای این ماده در زمینه‌های ذخیره اطلاعات، سنسورها و حافظه‌های مگنتو الکترونیک سبب شده تا مطالعات زیادی در سراسر دنیا برای بهبود کارایی و رفع مشکلات موجود در کاربردی شدن این ماده (خواص مغناطیسی ضعیف و مقاومت ویژه پایین) صورت بگیرد. در این پژوهش، نانوساختارهای BiFeO_3 با روش خوداحتراقی با کمک میکروویو سنتز شده و ساختار آن تکنیک‌های پراش پرتو X (XRD)، آنالیز عنصری EDX، FT-IR، DRS و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد شناسایی قرار گرفت. همچنین مشخصه‌یابی مغناطیسی نمونه سنتز شده توسط دستگاه VSM انجام گرفت. در ادامه، خواص فتوکاتالیزگری BiFeO_3 سنتز شده برای تخریب رنگ نارنجی متیل تحت لامپ LED مورد مطالعه قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی

BiFeO_3 ، فریت بیسموت، خاصیت مغناطیسی، باندگپ، لامپ LED، نانوساختار، نیمه هادی، فتوکاتالیزگر.

۱- مقدمه

عناصر موجود در آنها سمی و سرطان زا هستند که سلامت گیاهان و جانوران دریایی و انسان‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهند. بر همین اساس مجامع محیط زیستی در خصوص حذف و تخریب این آلاینده‌ها حساس‌تر شده‌اند [۱، ۲]. حذف آلاینده‌های آلی پایدار که در محیط زیست برای مدت‌های طولانی باقی می‌مانند، یکی از مشکل‌ترین فرایندها در پالایش پساب‌ها است. روش‌های متنوعی برای حذف این نوع آلاینده‌ها از آب ارائه شده است از جمله، لخته سازی، جذب سطحی، اکسیداسیون شیمیایی، الکتروشیمی، فتوشیمی، و ... در بعضی از روش‌های تخریبی از اکسیدکننده‌های قوی استفاده می‌شود که خودشان مضر هستند. از طرف دیگر روش‌های غیرتخریبی که

رنگ‌های صنعتی به طور گسترده در صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرند از جمله صنعت پارچه، دباغی چرم، کاغذ، پلاستیک، غذا، پرینت و صنایعی از این دست. متأسفانه و علی‌رغم کاربردها و جذابیت آن‌ها، رنگ‌های صنعتی مورد استفاده، دارای یک ساختار آروماتیک هستند که باعث می‌شود تا بسیار پایدار باشند و در طبیعت قابل تجزیه نباشند. سالانه میزان یک میلیون تن از رنگ‌های صنعتی در سطح جهان تولید می‌شود. پساب‌های ناشی از این صنایع بخش قابل توجهی از آلودگی‌های آبی را تشکیل می‌دهند که فعالیت‌های فتوسنتزی را تحت تأثیر قرار می‌دهند. علاوه بر این، بیش‌تر این رنگ‌ها و

پیکربندی اسپین نوع G می باشد. ترکیب عمل برهم کنش اسپین - مدار از پارامغناطیس که نتیجه ساختار اسپین آنتی فرومغناطیس در اندازه 62 nm می باشد که در نانوذره با این سایز بسیار موثر است [۱۰].

در میان روش های مختلف سنتز برای BiFeO_3 ، روش خود احتراقی یک روش سنتز با هزینه کم، آسان، سریع و سبز است. این فرآیند بر پایه واکنش مخلوط نمک فلزی و یک ماده آلی به عنوان عامل احتراق استوار است [۱۱]. هدف از انجام این پروژه سنتز بیسموت فریت با روش سنتز سل-ژل احتراقی با کمک میکروویو بود. سپس ساختار و خواص مختلف بیسموت فریت سنتز شده با ابزارهای مختلف الگوی پراش اشعه ایکس، طیف FT-IR ، VSM ، DRS ، EDX و SEM شناسایی شد. در ادامه توانایی بیسموت فریت در تخریب فتوکاتالیزگری و جذب رنگ آلی نارنجی متیل به عنوان یک آلاینده آلی مورد ارزیابی قرار گرفت.

فصل چهارم شامل آنالیز داده ها و طیف های مربوط به کاتالیزورهای سنتز شده است. برای هر کاتالیزور سنتز شده، مورد بحث قرار گرفته است و نتایج حاصل آورده شده است. همچنین اطلاعاتی در مورد کاربرد کاتالیزور و نتایج تخریب فتوکاتالیزگری نارنجی متیل به وسیله فتوکاتالیزگرهای سنتز شده، مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

مواد و روش ها

مواد مورد استفاده شامل آهن نیترات ۹ آب $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، بیسموت نیترات ۵ آب $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ ، سیتریک اسید $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$ ، سدیم هیدروکسید (NaOH) ، آمونیاک ۲۵ درصد (NH_3) و اتانول از شرکت مرک خریداری شدند. از آب دو بار تقطیر برای تهیه محلول های آبی استفاده شد.

الگوی XRD نانو کاتالیزور در محدوده 2θ از 10° - 70° درجه با استفاده از پراش سنج اشعه ایکس AXS D8 با تابش Cu $k\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) تهیه شد. آنالیز FT-IR با دستگاه طیف سنج Shimadzu FTIR-8400S و با قرص KBr انجام شد. همچنین مورفولوژی و ساختار نمونه ها با میکروسکپ

در حال حاضر به کار می روند زبان های جدی به بار می آورند. به عنوان مثال، عریان سازی هوا (روشی برای حذف ترکیبات آلی فرار از آب های زیرزمینی یا سطحی است که با اعمال جریان هوا به درون آب آلاینده ها تخییر شده و از آب وارد هوا می شود) مشکل آلودگی آب را به آلودگی هوا تبدیل می کند. جذب سطحی کربن (زدودن ترکیب های فرار و غیر فرار)، جامد مضر تولید می کند که می بایست منهدم شود. ضعف این فرایندهای قدیمی این است که آلاینده های آلی باید با روش های جایگزین کرد که اثرات زیان بار کم تر یا ناچیزی بر محیط زیست داشته است [۳].

یکی از مهمترین روش ها، روش تخریب فتوکاتالیستی و انجام اکسایش پیشرفته در حضور فتوکاتالیزگر ها است [۴]. از مواد متداولی که به عنوان فتوکاتالیزگر در این زمینه مورد استفاده قرار می گیرد می توان به TiO_2 ، ZnO ، BiVO_4 و WO_3 اشاره کرد [۵]. بیشتر فتوکاتالیزگر های مورد استفاده دارای باند گپ بالا بوده و فقط در ناحیه فرابنفش فعال می باشند. گران بودن و خطرناک بودن استفاده از اشعه فرابنفش موجب شده که پژوهش ها به سمت استفاده از فتوکاتالیزگر های فعال در نور مرئی برود [۶]. دلیل دیگر استفاده از نور مرئی این است که نور خورشید تنها حاوی ۵ درصد نور فرابنفش است و اگر قرار باشد که از فتوکاتالیزگر ها در معرض نور خورشید استفاده شود، بهتر این است که در نور مرئی فعال باشند تا از بازده بالاتری برخوردار باشند. بنابراین در حال حاضر از موادی استفاده می شود که ویژگی مشترک آنها، باند گپ کوچک آن ها است که اجازه می دهد در اثر تابش نور مرئی الکترون حفره ایجاد شود و واکنش های فتوکاتالیزگری صورت گیرد [۷].

یکی از این ترکیبات بیسموت فریت می باشد. پروسکایت BiFeO_3 (BFO) یکی از معدودترین مواد چند فروئیک است که هر دو نوع رفتار فرو مغناطیس و فروالکتریک را در یک فاز نشان می دهد. BFO در حال حاضر جلب توجه زیادی کرده است به این دلیل که در دمای اتاق چند فروئیک و یک نامزد برای به کار بردن در ساخت مموری ها و دستگاه های ذخیره اطلاعات است [۸]. ساختار کریستالی BiFeO_3 به عنوان پروسکایت با گروه فضای R3C می باشد [۹]. نظم مغناطیسی BiFeO_3 به صورت آنتی فرومغناطیس با

برای انجام فرآیند تخریب فتوکاتالیزگری نارنجی متیل توسط BiFeO_3 سنتز شده به صورت زیر عمل شد: ابتدا ۱۰ میلی لیتر از محلول نارنجی متیل با غلظت های مختلف (۱۰ تا ۵۰ mg/L) درون یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس، ۰/۰۱ گرم از کاتالیزگر مورد نظر به آن افزوده شد. محلول مورد نظر به مدت ۳ ساعت تحت نور لامپ LED ۷ وات همزدن مغناطیسی با سرعت بالا (به منظور کاهش مقدار کاتالیزور چسبیده شده به مگنت) قرار گرفت. همچنین، آزمایش تحت شرایط فوق و البته بدون حضور نور برای هریک از ترکیبات تکرار گردید. هدف از انجام این کار آن بود که در شرایط تاریکی، میزان جذب و واجذب برای ترکیب مورد بررسی قرار گیرد.

پس از انجام فرآیندهای فوق و برای سنجش میزان تخریب، محلول نارنجی متیل نهایی با استفاده از دستگاه UV-Vis و بوسیله طیف سنجی UV-Vis در گستره‌ی طول موج ۴۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر مورد ارزیابی قرار گرفت. درصد تخریب با رابطه ی (۱-۱) محاسبه می شود:

$$\text{درصد تخریب} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

لازم به ذکر است محاسبه می شود که در آن C_0 و C غلظت های اولیه و نهایی نارنجی متیل هستند. نتایج تخریب فتوکاتالیزگری ارائه شده میانگین ۳ بار آزمایش می باشند.

۳- بحث و نتیجه گیری

• شناسایی نمونه BiFeO_3 سنتز شده

مورفولوژی بیسموت فریت تهیه شده با روش سنتز خود احتراقی و روش احتراقی با کمک مایکروویو در حضور سیتریک اسید به عنوان عامل احتراق با تصاویر SEM نشان داده شده است. در شکل ۱۰، تصاویر SEM مربوط به نمونه BiFeO_3 سنتز شده با روش خود احتراقی نمایش داده شده است. حفره های ایجاد شده در ماده سنتز شده ناشی از عمل احتراق و خروج گازهای متصاعد شده ناشی از واکنش انجام شده می باشد. شکل ۱ تصاویر SEM مربوط به نمونه BiFeO_3 سنتز شده با روش احتراقی با کمک مایکروویو نشان داده شده است. همانطور که در شکل می بینیم نانو ساختار ایجاد شده نسبت به

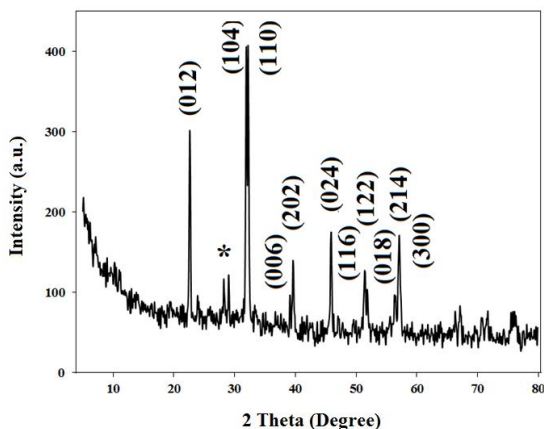
الکترون عبوری نشر میدان (FESEM) MIRA3 ساخت شرکت Tescan بررسی شد. طیف UV-visible DRS برای تعیین باند گپ با دستگاه MPC-Shimadzu (2200) و در محدوده‌ی ۸۰۰-۲۰۰ نانومتر اندازه گیری شد.

• سنتز BiFeO_3 به روش سل- ژل خود احتراقی با کمک مایکروویو

مقدار ۰/۵ گرم از بیسموت نیترات ۵ آبه را وزن کرده و داخل یک بشر ۲۰۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس مقدار ۲ میلی لیتر از نیتریک اسید به آن اضافه شد و در ادامه ۱۵ میلی لیتر آب یون زدایی شده افزوده شد. بشر روی هیتر استیرر قرار گرفت و یک مگنت داخل آن گذاشته شد. همزدن تا وقتی که بیسموت نیترات حل شود ادامه یافت. سپس مقدار ۰/۴۱۶ گرم از آهن نیترات به آن اضافه شد و پس از مدت زمان کوتاهی حل شد. بعد از آن مقدار ۰/۳۳۸ گرم سیتریک اسید که به عنوان سوخت به کار رفته است به آن اضافه شد. سپس با pH متر مقدار pH اندازه گیری شد و مشخص گردید که pH=1 است. چون محیط واکنش شدیداً اسیدی بود با افزودن محلول آمونیاکی مقدار pH تا حد خنثی تنظیم گردید. محلول بعد از تنظیم pH به رنگ زرد روشن درآمد که اصطلاحاً به آن سل گفته می شود. سپس محلول بر روی هیتر استیرر قرار گرفت و دما تا ۸۰ °C بالا برده شد و آنقدر در این دما همزده شد تا حلال تبخیر و ژل غلیظی تشکیل شود. بشر حاوی ژل داخل مایکروویو با توان ۹۰۰ وات قرار داده شد تا عملیات احتراق صورت گیرد، که بسیار سریع انجام شد. محصول خشک شده نهایی در ظرف دربسته جمع آوری و نگهداری شد تا آنالیزهای مربوطه جهت شناسایی آن انجام پذیرد.

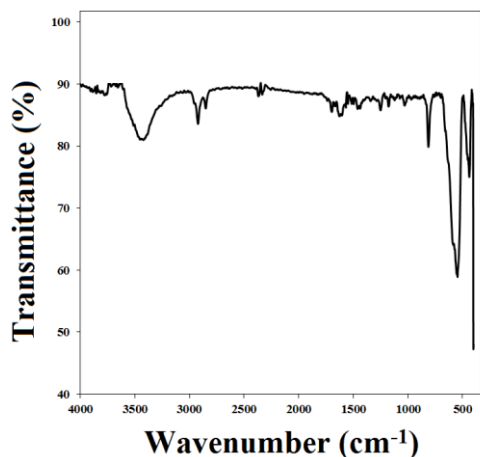
• تخریب فتوکاتالیزگری نارنجی متیل توسط BiFeO_3

برای بررسی فرآیند فتوکاتالیزگری ترکیبات سنتز شده، نخست مقدار ۰/۰۲۵ گرم از آلاینده نارنجی متیل در بالن ۲۵۰ میلی لیتری حاوی آب دی یونیزه حل گردید و به حجم رسانده شد. به این ترتیب محلول ۱۰۰ mg/L از آلاینده تهیه گردید، که از آن محلول هایی با غلظت های پایین تر تهیه شد.



شکل ۲- الگوی XRD مربوط به BiFeO_3 سنتز شده به روش خود احتراقی با کمک مایکروویو

شکل ۳ طیف FT-IR برای نمونه BiFeO_3 سنتز شده به روش خود احتراقی با کمک مایکروویو (و آنیل شده به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰۰ درجه) را نشان می دهد. در محدوده cm^{-1} ۳۴۰۰ یک پیک پهن مشاهده می شود که مربوط به OH کششی است که می تواند مربوط به مولکول های آب جذب شده بر ساختار بیسموت فریت باشد. باندهای نسبتاً قوی در ناحیه بین cm^{-1} ۵۴۷ و cm^{-1} ۴۳۷ مشاهده می شود که به ترتیب مربوط به پیک ارتعاشی کششی ناشی از Fe-O و ارتعاش خمشی O-Fe-O می باشد. این پیکها مشخصه گروه های FeO_6 اکتاهدراال هستند که توصیف کننده ساختار پروسکایت BiFeO_3 می باشد [۱۴].

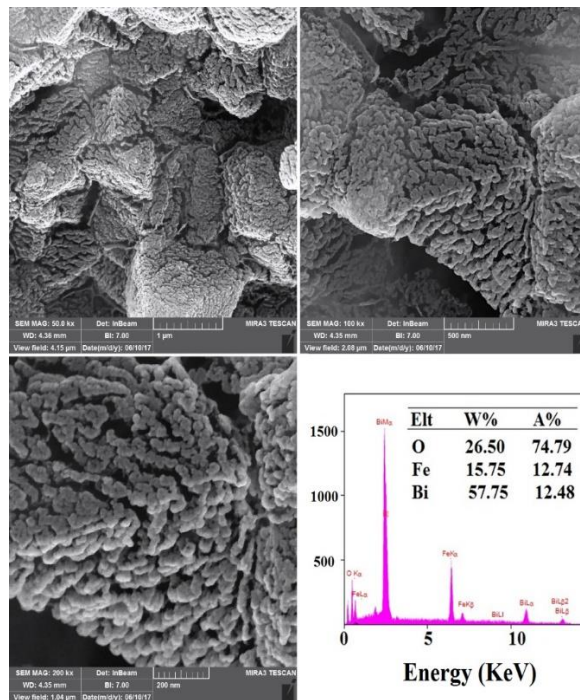


شکل ۳- طیف FT-IR نمونه BiFeO_3 سنتز شده

اندازه گیری مغناطیسی نمونه BiFeO_3 که در دمای ۶۰۰ درجه و به مدت ۲ ساعت آنیل شده بود انجام شد و نمودار

روش خود احتراقی ساده دارای اندازه ذرات بسیار کوچکتري است.

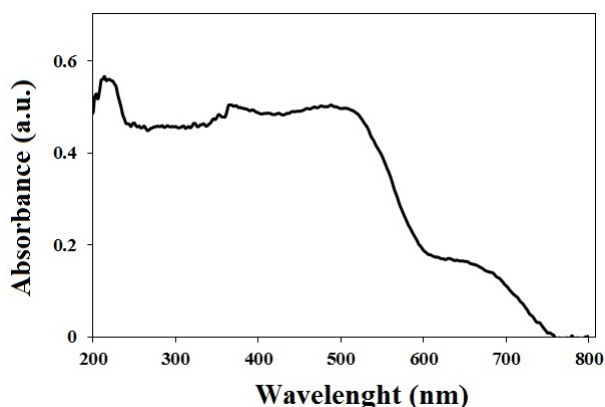
آنالیز ایدکس (گوشه شکل ۱) حضور سه عنصر O ، Fe و Bi و نسبت های مولی تقریبی ۱ به ۱ مربوط به بیسموت به آهن، تشکیل ماده BiFeO_3 را تایید می کند.



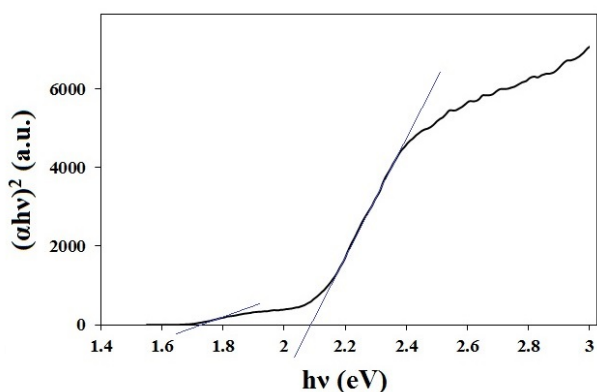
شکل ۱- تصاویر SEM نمونه BiFeO_3 سنتز شده و آنالیز EDX

ساختار پودر BiFeO_3 با تکنیک XRD تعیین شد. در شکل ۲ الگوی XRD پودر BiFeO_3 نشان داده شده است. پیک های حاصل با زوایای $2\theta = 22.5, 31.8, 32.1, 39.1, 39.5, 45.8, 50.9, 51.5, 56.4, 57.1$ به ترتیب با صفحات $(00\ 0\ 1\ 2)$ ، $(1\ 0\ 4)$ ، $(1\ 1\ 0)$ ، $(2\ 0\ 2)$ ، $(0\ 2\ 4)$ ، $(1\ 1\ 6)$ ، $(1\ 2\ 2)$ ، $(0\ 1\ 8)$ ، $(2\ 1\ 4)$ و $(3\ 0\ 0)$ (مطابقت دارند که مربوط به مرجع بیسموت فریت با شماره کارت (JCPDS card No. 86-1518) دارای ساختار رومبوهدرال با گروه فضایی R_3C می باشند [۱۲]. البته مقدار کمی ناخالصی نیز در این الگو به چشم می خورد که می تواند مربوط به $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ باشد [۱۳].

با استفاده از داده‌های طیف UV-Vis DRS و رسم منحنی $(\alpha hv)^2$ براساس hv و تعیین نقطه‌ی برون‌یابی برای این منحنی، گاف انرژی برای بیسموت فریت به دست آمد. این منحنی در شکل ۶ آورده شده است و میزان گاف انرژی تخمین زده شده تقریباً $2/08$ الکترون ولت بدست آمد. که در مطابقت با مقالات کار شده در این زمینه است. همچنین یک باند گپ دیگر در انرژی کمتر برای این ماده مشاهده می‌شود که نشان دهنده توانایی این ماده در جذب نور مرئی در گستره نسبتاً وسیعی از طیف مرئی است.



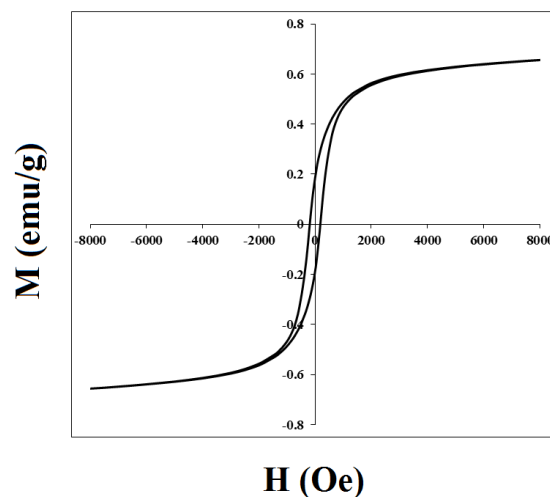
شکل ۵- طیف UV-Vis DRS برای بیسموت فریت سنتز شده



شکل ۶- نمودار باند گپ مربوط به BiFeO_3

شکل ۷ حذف نارنجی متیل را در حضور نور و در تاریکی نمایش می‌دهد. از این شکل مشخص می‌شود که درصد جذب نارنجی متیل بر روی نمونه سنتز شده تنها ۹٪ است و در مقابل تخریب نوری نتیجه قابل قبول ۵۳٪ را نشان میدهد. حضور فتوکاتالیزگر و نور به طور همزمان موجب بالا رفتن عملکرد می‌شود.

هیستریزیس آن در شکل ۴ نمایش داده شده است. همانطور که در شکل نشان داده شده، مغناطیس پذیری تابعی از میدان اعمال شده است. میزان اشباع مغناطیسی این ماده کم و در حدود $0/65 \text{ emu/g}$ است. به طور کلی این ترکیب دارای میزان مغناطیس اشباع کمی هست.



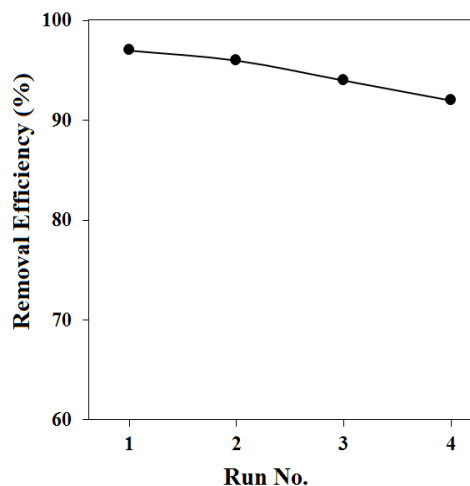
شکل ۴- منحنی هیستریزیس نمونه BiFeO_3 سنتز شده

• بررسی DRS

طیف UV-Vis DRS برای بیسموت فریت سنتز شده به دست آمد و براساس جذب نسبت طول موج در گستره‌ی $800\text{nm}-190\text{nm}$ رسم شد که در شکل ۵ نمایش داده شده است. این نانوساختار دارای جذب نسبتاً مناسبی در محدوده طیف مرئی می‌باشد. بنابراین انتظار میرفت که این ترکیب بتواند به عنوان یک کاتالیزگر فعال نوری عمل کند. این جذب از برانگیختگی شدن الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت ناشی می‌شود و می‌تواند برای محاسبه گاف انرژی (E_g) به کار برده شود. گاف انرژی مستقیم و غیرمستقیم با استفاده از طیف جذبی UV-Vis و با بهره‌گیری از معادله‌ی تاوک^۱ محاسبه می‌شود [۱۵]:

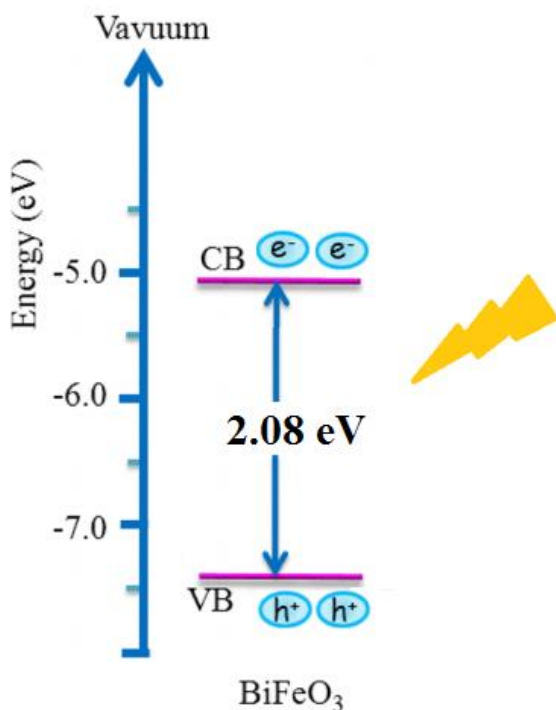
$$(\alpha hv)^n = B(hv - E_g)$$

^۱ Tauc

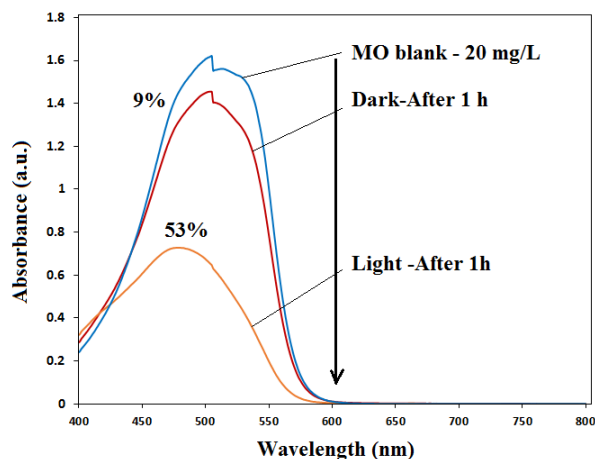


شکل ۹- تست استفاده مجدد فتوکاتالیزگر

مکانیزم پیشنهادی برای تخریب در شکل ۱۰ آورده شده است. نور مرئی تابیده شده موجب انتقال الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت شده و الکترون و حفره ایجاد شده منجر به تولید رادیکال های فعال می شود. رادیکال های فعال به رنگ نارنجی متیل حمله کرده و موجب تجزیه آن به آب، کربن دی اکسید و غیره می شود.



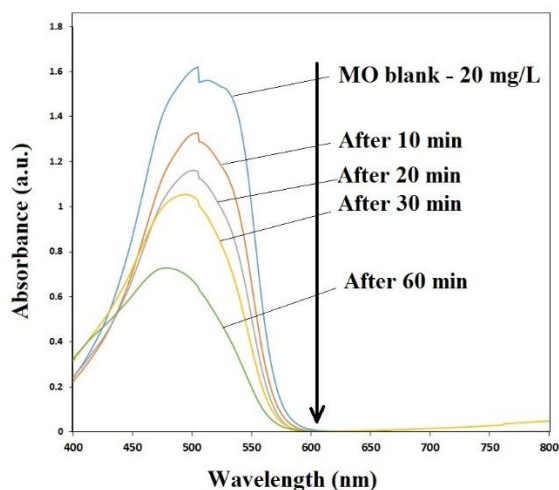
شکل ۱۰- مکانیزم تخریب آلاینده توسط فتوکاتالیزگر BiFeO_3 .



شکل ۷- حذف آلایندهی نارنجی متیل در حضور نور و در تاریکی

بررسی سنتیکی تخریب نارنجی متیل با غلظت 20 mg/L در حضور فتوکاتالیزگر BiFeO_3 در شکل ۸ آمده است. بررسی ها نشان داد که مرتبه واکنش از شبه مرتبه اول است.

$$\ln(C_0/C) = kt + \text{constant}$$



شکل ۸- بررسی سنتیکی تخریب نارنجی متیل با غلظت 20 mg/L

برای بررسی استفاده مجدد فتوکاتالیزگر BiFeO_3 سنتز شده، پس از انجام کار فتوکاتالیزگری، فتوکاتالیزگر شستشو داده شد و خشک گردید و سپس در واکنش های دیگر استفاده شد. نتایج حاصل در شکل ۹ نشان میدهد که خاصیت فتوکاتالیزگری نمونه چندان کاهش چشمگیری نیافته است.

۳- نتیجه گیری

فتوکاتالیزگری و جذب آن برای نارنجی متیل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که این ماده دارای خاصیت فتوکاتالیزگری برای تخریب نوری ساختار نارنجی متیل است. خاصیت مغناطیسی کاتالیزگر کمک می کند که پس از انجام واکنش به راحتی از محیط واکنش جدا شود.

در این پروژه، نانوساختار BiFeO_3 با استفاده از روش خوداحتراقی از محلول با کمک مایکروویو با موفقیت سنتز شد. پس از شناسایی توسط دستگاه های FT-IR ، XRD ، SEM و VSM ، UV-Vis DRS خاصیت جذب

۴- منابع

- [1] Huo, Y., Jin, Y., Zhang, Y. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 331(1)(2010)15-20.
- [2] Chen, Z., Li, Y., Wu, Y., Hu, J. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23(7)(2012)1402-1408.
- [3] Fei, L., Yuan, J., Hu, Y., Wu, C., Wang, J., Wang, Y. *Crystal Growth & Design*, 11(4)(2011)1049-1053.
- [4] Moreau, J. M., Michel, C., Gerson, R., James, W. J. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32(6)(1971)1315-1320.
- [5] Stojadinović, B., Dohčević-Mitrović, Z., Paunović, N., Ilić, N., Tasić, N., Petronijević, I., Stojanović, B. *Journal of Alloys and Compounds*, 657(2016)866-872.
- [6] Gao, F., Chen, X. Y., Yin, K. B., Dong, S., Ren, Z. F., Yuan, F., Liu, J. M. *Advanced Materials*, 19(19)(2007)2889-2892.
- [7] Carvalho, T. T., Tavares, P. B. *Materials Letters*, 62(24)(2008)3984-3986.
- [8] Valant, M., Axelsson, A. K., Alford, N. *Chemistry of Materials*, 19(22)(2007)5431-5436.
- [9] Ke, H., Wang, W., Wang, Y., Xu, J., Jia, D., Lu, Z., Zhou, Y. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(5)(2011)2192-2197.
- [10] Wang, X., Zhang, Y. G., Wu, Z. *Materials Letters*, 64(3)(2010)486-488.
- [11] Zhang, L., Cao, X. F., Ma, Y. L., Chen, X. T., Xue, Z. L. *Journal of Solid State Chemistry*, 183(8)(2010)1761-1766.
- [12] Das, N., Majumdar, R., Sen, A., Maiti, H. S. *Materials Letters*, 61(10)(2007)2100-2104.
- [13] Lomanova, N. A., Tomkovich, M. V., Sokolov, V. V., Gusarov, V. V. *Russian Journal of General Chemistry*, 86(10)(2016)2256-2262.
- [14] Priyadharsini, P., Pradeep, A., Murugesan, C., Md Gazzali, P. M., Chandrasekaran, G. *Combustion Science and Technology*, 186(3)(2014)297-312.
- [15] Safi, R., Shokrollahi, H. *Progress in Solid State Chemistry*, 40(1)(2012)6-15.