

ساخت و بررسی خواص فوتوتخریبی نانوکامپوزیت پروسکایت استرانسیوم تیتانات دوپ شده با منگنز در حذف رنگ‌های اسید قرمز و اسید سیاه تحت تابش نور آفتاب

نوع مقاله: علمی پژوهشی

محمد خلف زیدان^۱، مریم علی اسد^۱، امیر هوشنگ رمضان^۲، سمیه عسگری^۲

^۱ گروه فیزیک، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

^۲ گروه فیزیک، واحد تهران غرب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

* ramezani.1972@gmail.com

چکیده:

در این تحقیق نانوکامپوزیت‌های پروسکایت استرانسیوم تیتانات دوپ شده با منگنز، با هدف استفاده در فرآیند حذف رنگ‌های اسید قرمز و اسید سیاه تحت نور، ساخته و خواص فوتوتخریبی آن‌ها بررسی شده است. روش هیدروترمال برای تهیه نانوذرات تیتانات استرانسیوم به کار گرفته شده است. تصاویر پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترون روبشی نانوذرات تأثیر دوپ منگنز را نشان داده‌اند. طبق نتایج پراش پرتو ایکس، با دوپ منگنز، ساختار پروسکایت تیتانات استرانسیوم تغییر نمی‌کند و اثری از پیک منگنز مشاهده نشده است. در تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی، نانوذراتی همگن با اندازه ۵۰ نانومتر مشاهده شده است. آزمایش‌های طیف‌سنجی و مغناطیس‌سنجی نیز خصوصیات مغناطیسی و فوتوتخریبی نانوکامپوزیت‌ها را مورد ارزیابی قرار داده‌اند. نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد که با افزودن منگنز به ساختار، خواص فوتوتخریبی بهبود یافته و توانایی حذف رنگ‌های اسیدی از محیط را افزایش داده است. با دوپ منگنز، جذب پروسکات از محدوده ماورابنفش به محدوده مرئی انتقال پیدا می‌کند و انرژی مورد نیاز برای جذب نور به حداقل کاهش می‌یابد. آزمایش‌های مغناطیسی‌سنجی نشان‌دهنده تغییرات در خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت با دوپ منگنز و تأثیر آن بر مغناطش کل می‌باشد. افزودن این نانوکامپوزیت به محیط حاوی رنگ‌های اسید قرمز و اسید سیاه تحت نور آفتاب، منجر به حذف بهتر و سریعتر این رنگ‌ها شده و اثربخشی آن در پسابدهی محیطی را افزایش می‌دهد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۳ دی ۱۴۰۳

پذیرش: ۱۲ اسفند ۱۴۰۳

صفحه ۴۶ تا صفحه ۵۴

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

نانوکامپوزیت، پروسکایت استرانسیوم تیتانات، نانوذرات، هیدروترمال.

کد DOR:

20.1001.1.23222352.1402.0.0.10.1

۱- مقدمه

منحصر به فرد نانومواد، توجه پژوهشگران را به خود معطوف کرده است. نانومواد به دلیل ابعاد نانومتری ذراتشان و ویژگی‌های سطحی زیاد، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی

در دهه‌های اخیر، توسعه نانوتکنولوژی به عنوان یکی از حوزه‌های مهم در علم مواد و شیمی، به دلیل ویژگی‌های



منحصربه‌فردی را از خود نشان می‌دهند. یکی از نانومواد جذاب در این حوزه، نانوکامپوزیت‌های پروسکایت استرانسیوم تیتانات (SrTiO_3) دوپ‌شده با منگنز می‌باشد [۱-۲]. پروسکایت استرانسیوم تیتانات به‌عنوان یک اکسید فلزی معدنی معروف دارای خواص الکترونیکی و فیزیکی جالب‌توجهی می‌باشد. برخلاف استرانسیم، تیتانیوم عنصری است که به‌عنوان یک فلز محدودکننده الکتریکی عمل می‌کند. با ترکیب این دو عنصر در فرمول SrTiO_3 ، یک ترکیب اکسیدی ایجاد شده است که از نظر ساختاری به نوعی فلز متراکم محسوب می‌شود.

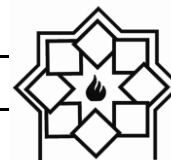
پروسکایت استرانسیوم تیتانات، به دلیل خواص الکترونیکی و فوتوکاتالیستی‌اش، به‌عنوان یک جاذب نوری موثر در حوزه‌های مختلف از جمله حذف آلاینده‌ها از محیط زیست مورد بررسی قرار گرفته است. افزودن عناصر دوپ‌شونده به ساختار این ترکیب، می‌تواند خواص آن را بهبود بخشد و به نتیجه‌ای بهتر در عملکرد نهایی نانومواد منجر گردد [۳].

یکی از خصوصیات جالب SrTiO_3 این است که در برخی شرایط خاص، به‌عنوان یک فوتوکاتالیست نیز عمل می‌کند. این به معنای این است که تحت تأثیر نور، می‌تواند واکنش‌های شیمیایی را فعال کند. در مطالعات نانوتکنولوژی، SrTiO_3 به‌عنوان یک ماده پایه استفاده می‌شود و با دوپ کردن (افزودن عناصر دیگر)، خواص آن بهبود می‌یابد. به‌عنوان مثال، دوپ کردن با منگنز (Mn) می‌تواند خواص مغناطیسی و الکتریکی را تغییر دهد و به این ترتیب، این ترکیب به‌عنوان یک نانوماده با خواص متنوع درحوزه‌های مختلف مورد استفاده قرارگیرد [۴].

پسماندهای صنعتی منبع اصلی آلودگی آب هستند که حاوی

انواع رنگ‌ها و سایر آلاینده‌ها هستند [۵، ۶]. رنگ‌ها به‌طور گسترده‌ای در نساجی، دباغی چرم، آرایشی و بهداشتی، رنگدانه‌سازی و بسیاری از صنایع دیگر استفاده شده است [۷-۱۱]. وجود این رنگ‌ها در هیدروسفر به دلیل قابلیت رؤیت در غلظت‌های بسیار کم و ماهیت واکنش‌پذیری که می‌تواند منجر به خطرات نامطلوب برای آبزیان از جمله کاهش نفوذ نور خورشید و مقاومت در برابر واکنش‌های فتوشیمیایی شود، منبع آلودگی قابل‌توجهی است. محصولات زائد تولیدشده در طی فرآیندهای رنگرزی، سمی، جهش‌زا، سرطان‌زا هستند، حتی میزان اکسیژن مورد نیاز شیمیایی و اکسیژن بیوشیمیایی را افزایش می‌دهند و سلامت انسان را تهدید می‌کنند [۹-۱۱]. طیف گسترده‌ای از فناوری‌ها برای پاکسازی رنگ‌ها توسعه یافته و به کار گرفته شده است که می‌توان آن‌ها را به سه دسته اصلی تقسیم کرد: روش‌های بیولوژیکی، روش‌های شیمیایی و روش‌های فیزیکی [۱۲].

هزینه‌های بالا، راندمان پایین و تولید لجن اضافی کاربرد عملی این روش‌ها را محدود می‌کند. برخی از این روش‌ها تطبیق‌پذیرتر و برتر از سایر تکنیک‌ها هستند و برای حذف طیف وسیعی از رنگ‌ها در فاضلاب مناسب هستند [۱۳]. در این راستا، استفاده از نانوکامپوزیت‌ها با صرف هزینه اولیه پایین‌تر، تولید محصولات جانبی غیرسمی و حذف کامل رنگ‌ها از محلول‌های رقیق مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۴]. نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از خواص منحصربه‌فرد نانوذرات به‌عنوان مواد جدید واکنش‌پذیر و دارایی‌های فوتوکاتالیستی مطلوب، به‌عنوان یک راهکار کارآمد برای حذف رنگ‌های اسیدی ارائه شده‌اند. به‌عنوان مثال، نانوکامپوزیت‌های پروسکایت استرانسیوم تیتانات دوپ‌شده با منگنز ($\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$) توجه



زیادی را به خود جلب کرده‌اند.

پروسکایت استرانسیوم تیتانات دوپ شده با منگنز یک نانوماده نیمه‌هادی است که به‌طور گسترده در فتوکاتالیزورها و تصفیه‌کننده‌های آب استفاده می‌شود. این نانوماده دارای خواص الکترونیکی و فوتوکاتالیستی منحصر به فردی است که قابلیت جذب نور آفتاب را دارد و می‌تواند در فرایندهای فوتوکاتالیز، تجزیه آلاینده‌ها و حذف رنگ‌های آلی اسیدی به‌طور موثری نقش ایفا کند [۱۵].

هدف اصلی این تحقیق، ساخت و بررسی خواص فوتوتخریبی نانوکامپوزیت‌های پروسکایت استرانسیوم تیتانات دوپ شده با منگنز به‌منظور حذف رنگ‌های اسیدی مانند رنگ‌های اسید قرمز و اسید سیاه تحت تابش نور آفتاب می‌باشد. برای دست یابی به این هدف، نانوذرات پروسکایت استرانسیوم تیتانات دوپ شده با منگنز با استفاده از روش‌های سنتز شیمیایی و کاربردی، ساخته شد. سپس خواص فیزیکی، شیمیایی و فوتوکاتالیستی این نانوکامپوزیت‌ها مورد بررسی قرار گرفت. برای ارزیابی خواص فوتوکاتالیستی، فرایند تخریب رنگ‌های اسیدی تحت نور آفتاب با استفاده از نانوکامپوزیت‌ها بررسی شد.

۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق، استرانسیوم تیتانات با روش هیدروترمال سنتز، تهیه شده است. برای تهیه استرانسیوم تیتانات، یک صدم مول تتراایزوپروپیل اورتوتیتانات به همراه یک صدم مول نمک استرانسیوم کلرید در اتانول با غلظت ۹۹,۹۹ درصد حل شده است، سپس مخلوط تحت هیدروترمال در دماهای ۱۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۵ ساعت قرار گرفته است (شکل ۱). در این فرآیند، به‌عنوان رسوب‌گیرنده از آمونیاک ۱۰ مولار به

حجم ۵ میلی‌لیتر استفاده شده است.

رسوب‌ها پس از سانتریفیوژ و شستشو با آب و الکل خشک شده‌اند. سپس این رسوب‌ها در کوره به دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به مدت دو ساعت کلسینه شده‌اند. این مراحل با دقت و به کمک تکنیک‌های مختلف انجام شده‌اند تا استرانسیوم تیتانات با خواص مورد نظر به‌دست آید. برای دوپ منگنز، پنج درصد مول از نمک منگنز کلرید به حلال اتانول ۹۹/۹۹ درصد اضافه شد. مخلوط دوپ‌شونده حاصل به رسوب‌گیرنده اضافه شده است. مخلوط دوپ‌شونده و رسوب‌گیرنده حدوداً دو ساعت با یکدیگر مخلوط و سپس امواج مایکروویو با قدرت ۸۰۰ وات بر روی مخلوط اعمال شده است. این فرآیند تحت الگوی پالسی ۲۰ ثانیه روشن و ۲۰ ثانیه خاموش ادامه یافت. برای کنترل نانوذرات، از مگنتیت به‌عنوان یک ماده جاذب مغناطیسی در آب استفاده شده است.



شکل ۱- سنتز هیدروترمال

۳- نتایج و بحث

نتایج حاصل از آزمایشات SEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی) و XRD (پراش پرتو ایکس) به دقت مورد بررسی قرار گرفته‌اند. آنالیز SEM نمونه‌ها را به‌صورت سه‌بعدی

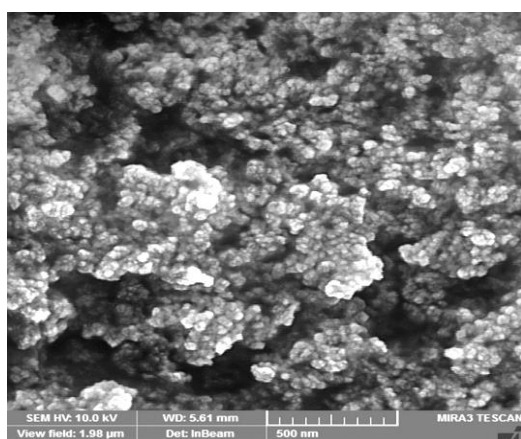


کار رفته است. در ادامه، UV-Vis (طیف‌سنجی نور مرئی و فرابنفش) نیز برای مطالعه خواص فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌ها به‌عنوان یکی از نتایج اصلی این تحقیق مورد بررسی قرار گرفته است.

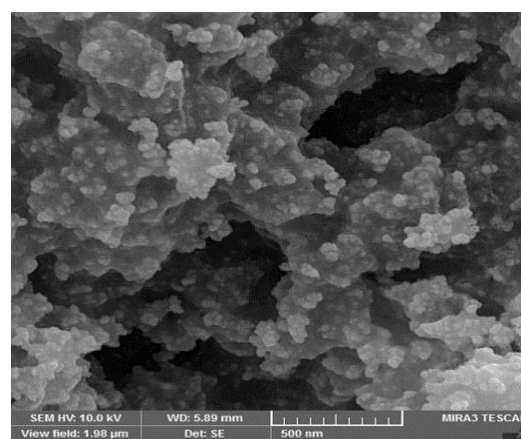
۳-۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM

در شکل ۲، تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی نانوذرات تیتانات استرانسیوم سنتز شده به روش هیدروترمال نشان‌دهنده ویژگی‌های جالب و مهم در ساختار نانوذرات است.

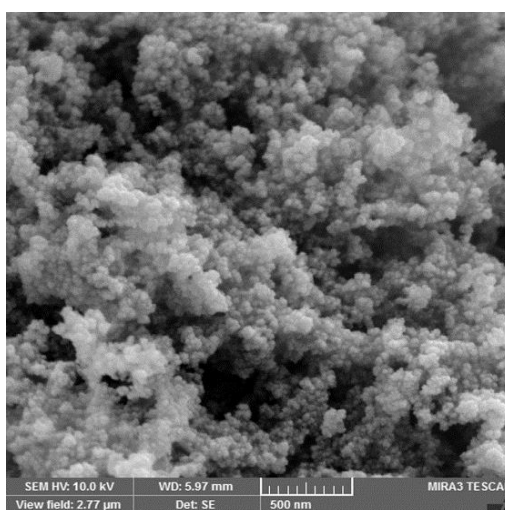
تصویربرداری کرده و ساختار سطحی و توپوگرافی نمونه‌ها را بررسی نموده است. همچنین، نتایج XRD به تحلیل ساختار کریستالی نمونه‌ها پرداخته و اطلاعاتی در مورد فازها، اندازه دانه‌ها و تغییرات ساختار کریستالی فراهم کرده است. این داده‌ها به وسیله VSM (مغناطیس‌سنج ارتعاشی) نیز مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند تا خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت‌ها به دقت بررسی شوند. FT-IR (طیف‌سنجی فروسرخ) نیز برای تحلیل گروه‌های عاملی و اتصالات شیمیایی در نمونه‌ها به



(الف)

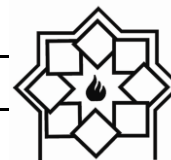


(ب)



(ج)

شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی نانوذرات تیتانات استرانسیوم سنتز شده به روش (الف) هیدروترمال، (ب) مایکروویو و (ج) اولتراسونیک

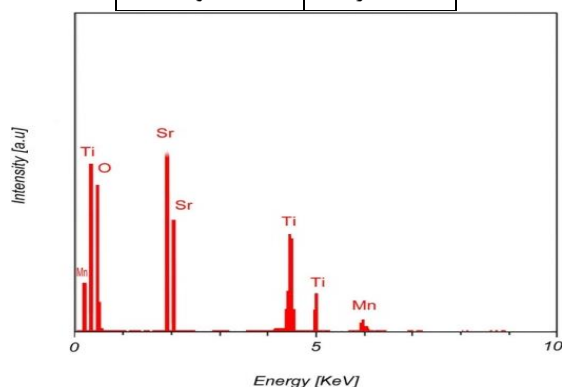


در فرآیند سنتز اولتراسونیک برای تولید نانوذرات با خواص مورد نظر است.

۳-۲- تصویر طیفسنجی پراش پرتو الکترون (EDX)

شکل ۳، تصویر طیفسنجی پراش پرتو الکترون کامپوزیت پروسکایت استرانسیوم تیتانات-منگنز را نشان می‌دهد. این کامپوزیت از ذرات تیتانیوم، استرانسیوم، اکسیژن، منگنز تشکیل شده است. از تصویر پیداست که تمام ذرات شناسایی شده‌اند و هیچ گونه ناخالصی دیده نمی‌شود. انرژی هر یک از ذرات شناسایی شده در جدول زیر لیست شده است.

نانوذرات	انرژی (Kev)
تیتانیوم	۵/۰، ۴/۵ و ۵
استرانسیوم	۲ و ۱/۹
اکسیژن	۰/۳
منگنز	۶ و ۰/۱



شکل ۳- تصویر طیفسنجی پراش پرتو الکترون کامپوزیت پروسکایت استرانسیوم تیتانات-منگنز

۳-۳- طیفسنجی فروسرخ (FT-IR)

در شکل ۴، طیف سنجی فروسرخ کامپوزیت پروسکایت استرانسیوم تیتانات-منگنز نشان داده شده است. پیک

نانوذرات دارای اندازه و شکل متقارن بوده و توزیع همگن و یکنواختی دارند. این همگنی و یکنواختی در ابعاد ۵۰ نانومتر نشان‌دهنده یک ترکیب یکنواخت از نانوذرات با اندازه و شکل مشابه می‌باشد. این اندازه مناسب برای برخورداری از خواص نانوذرات و کاربردهای مختلف در حوزه‌های مختلف است. این اندازه مناسب می‌تواند بهبود خواص مکانیکی، حرارتی یا الکتریکی نانوکامپوزیت‌ها را فراهم کند. توزیع یکنواخت و همگن ذرات در سطح تصویر بیان‌کننده کنترل دقیق ساختار نانوذرات در حین سنتز باشد. شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی نانوذرات تیتانات استرانسیوم سنتز شده به روش مایکروویو، با ابعاد ۵۰۰ نانومتر، را نشان می‌دهد. در این تصویر، ذرات با اندازه تقریبی ۴۰ نانومتر به وضوح دیده می‌شوند. نسبت به روش هیدروترمال، نانوذرات در اینجا مقداری چسبندگی دارند. این چسبندگی ناشی از فرآیند سنتز مایکروویو بوده و ممکن است به‌عنوان نتیجه‌ای از تغییر در شرایط فرآیند، مانند دما یا فشار، در مقایسه با روش هیدروترمال تفسیر شود. این ویژگی جذاب تصویر، زیبایی و ویژگی‌های خاص نانوذرات را به تصویر می‌کشاند و اهمیت نتایج حاصل از فرآیند سنتز مایکروویو را برجسته می‌کند.

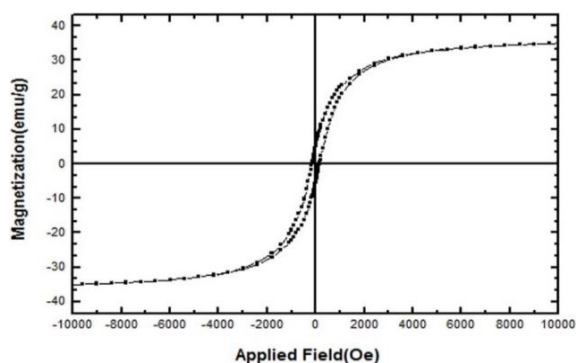
شکل ۲ میکروسکوپ الکترون روبشی از نانوذرات تیتانات استرانسیوم، که به روش اولتراسونیک سنتز شده‌اند و ابعادی حدود ۵۰۰ نانومتر دارند، ویژگی‌هایی از همواری، مرتب‌بودن و یکنواختی را به خوبی نمایان می‌کند. ذرات با اندازه تقریبی ۳۰ نانومتر در این تصویر، به‌صورت بسیار مرتب و با یکنواختی شگفت‌آوری در سطح توزیع شده‌اند. این نظم و یکنواختی در اندازه و ترتیب ذرات، تأثیر مثبتی در کیفیت و خصوصیات نهایی نانوذرات دارد. این تصویر نشانگر کنترل دقیق و بهینه



(۲۱۱) و (۲۲۰) از ساختار بلوری SrTiO_3 (JCPDS 35-0734) ارتباط دارند. اثری از فاز منگنز در الگوی پراش مشاهده نشده است. با دوپ منگنز، ترکیبات و فازهای نانوذرات تیتانات استرانسیوم به طرز قابل مشاهده‌ای تغییر نکرده است.

۳-۵- مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM)

نمودار مغناطیس‌سنجی نمونه مرتعش از نانوکامپوزیت نانوذرات فریت استرانسیوم در شکل ۶ نشان داده شده است. تصویر مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش نشان می‌دهد که چگونه میزان مغناطش (مغناطش سطح) در واکنش با اعمال میدان مغناطیسی تغییر می‌کند. مقدار مغناطیس اشباع برای نانوذرات فریت استرانسیوم برابر 35 emu/g می‌باشد. مقدار مغناطیس پسماند برای نانوذرات فریت استرانسیوم برابر 1 emu/g می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که با افزودن پروسکایت به مگنتیت، مغناطش کم می‌شود. همچنین افزایش کورسیویتی نشان‌دهنده تغییر از حالت نرم به حالت فرو مغناطیس است.

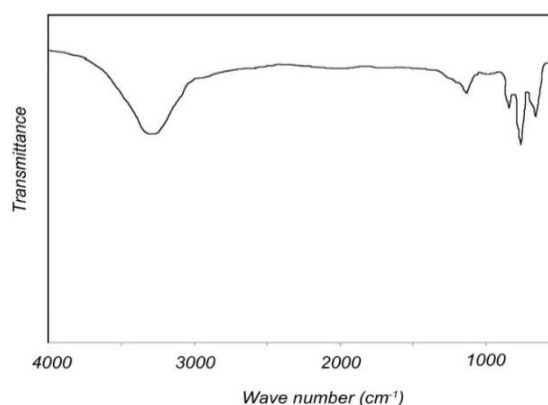


شکل ۶- تصویر مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش نانوذرات فریت استرانسیوم

۳-۶- طیف‌سنجی نور مرئی و فرابنفش (UV-VIS)

شکل‌های ۷، ۸ و ۹، تأثیر دوپ منگنز را بر خصوصیات طیف‌سنجی نور مرئی و فرابنفش روی اسید سیاه و نور مرئی

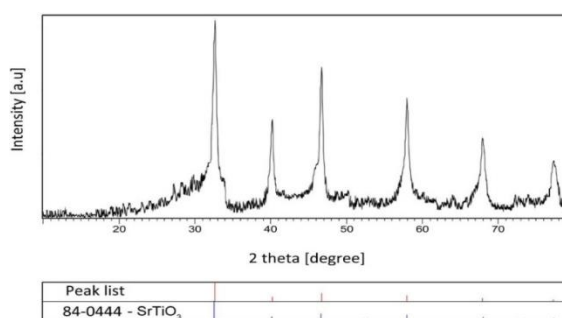
3419 cm^{-1} مربوط به پیوند اکسیژن-هیدروژن از گروه هیدروکسیل می‌باشد. پیوند 1100 cm^{-1} مربوط به پیوندهای کربن-اکسیژن یگانه است. پیک‌های قبل از 1000 cm^{-1} مربوط به پیوند کامپوزیت پروسکایت استرانسیوم تیتانات-منگنز می‌باشند.



شکل ۴- تصویر طیف‌سنجی فروسرخ کامپوزیت پروسکایت استرانسیوم تیتانات-منگنز

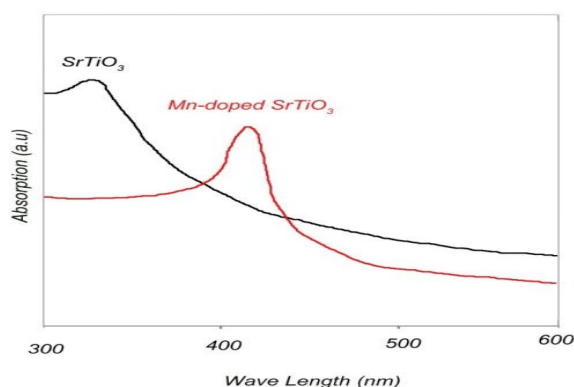
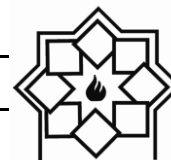
۳-۴- پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل ۵ نشان‌دهنده الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه نانوذرات تیتانات استرانسیوم دوپ‌شده با منگنز است.



شکل ۵- تصویر پراش پرتو ایکس نانوذرات تیتانات استرانسیوم دوپ‌شده با منگنز

پیک‌های پراش در زوایای $32/4^\circ$ ، $40/0^\circ$ ، $46/48^\circ$ ، $57/8^\circ$ ، $67/8^\circ$ درجه به ترتیب با صفحات بلوری (۱۱۰)، (۱۱۱)، (۲۰۰)،



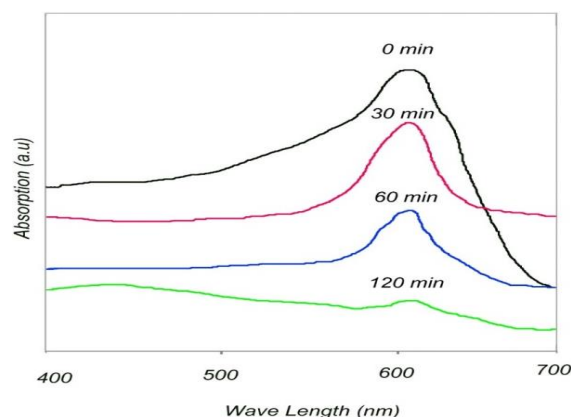
شکل ۹- تصویر طیف‌سنجی نور مرئی و فرابنفش کامپوزیت پروسکایت استرانسیوم تیتانات-مگنز

۴- نتیجه‌گیری

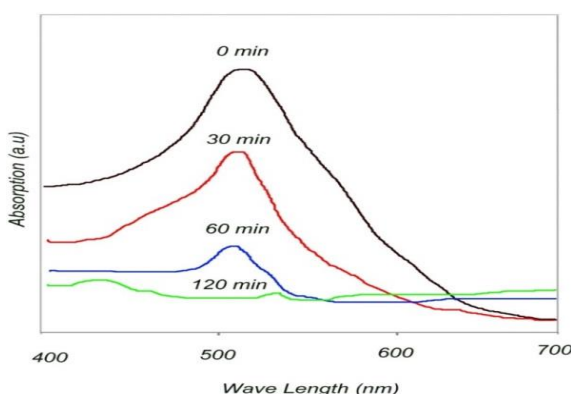
در این مطالعه، نانوکامپوزیت پروسکایت استرانسیوم تیتانات سنتز شده با روش هیدروترمال با مگنز دوپ شده و عملکرد این نانوکامپوزیت برای حذف رنگ‌های اسید قرمز و اسید سیاه تحت نور آفتاب و خواص فوتوتخریبی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته شده است. تأثیر دوپ مگنز بر خواص نانوذرات بررسی شده است. میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی و پراش پرتو ایکس، ساختار و شکل نانوذرات را نمایان کرده و اطمینان از یکنواختی و اندازه بهینه ذرات حاصله ارائه می‌دهند. نتایج پراش اشعه ایکس بیان می‌کند که با دوپ مگنز، اثری از فاز مگنز در XRD مشاهده نمی‌شود و فاز پروسکایت تغییری نداشته است. نتایج آزمایش‌های طیف‌سنجی UV-Vis و FT-IR، تأییدی برای حضور واکنش‌های شیمیایی و تشکیل گروه‌های عاملی در ساختار نانوکامپوزیت‌هاست. آزمایش‌های مغناطیسی سنجی نشان‌دهنده تغییرات در خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت با دوپ مگنز و تأثیر آن بر مغناطش کل سیستم می‌باشد. دوپ مگنز باعث افزایش عملکرد فوتوتخریبی این نانوکامپوزیت در حضور نور آفتاب شده است.

بر روی استرانسیوم تیتانات-مگنز نشان می‌دهد. تصویر طیف‌سنجی نور مرئی و فرابنفش از اسید سیاه نشان می‌دهد که این ماده در دو رنگ متیل قرمز ۵۲۰ نانومتر و اسید سیاه حدود ۶۱۰ نانومتر جذب دارد. این جذب در زمان ۲ ساعت باعث تأثیر رنگ‌بری بسیار مناسب در نور مرئی می‌شود. با دوپ مگنز، جذب این ماده به خوبی به محدوده بالای چهارصد نانومتر افزایش می‌یابد.

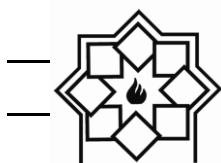
پروسکایت خالص در حدود ماورابنفش (زیر چهارصد نانومتر) جذب دارد. اما با دوپ مگنز، جذب این ماده از محدوده ماورابنفش به محدوده مرئی انتقال پیدا می‌کند و انرژی مورد نیاز برای جذب نور به حداقل کاهش می‌یابد.



شکل ۷- تصویر طیف‌سنجی نور مرئی و فرابنفش اسید سیاه



شکل ۸- تصویر طیف‌سنجی نور مرئی و فرابنفش اسید قرمز



production of hydrogen: an innovative use for biomass derivatives. *J Braz Chem Soc* 2011; 22. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532011000800002>.

- [10]. Borhan AI, Samoilă P, Hulea V, Iordan A. Effect of Al³⁺ substituted zinc ferrite on photocatalytic degradation of Orange I azo dye. *J Photochem Photobiol A Chem* 2014; 279:17–23.
- [11]. Lin X, Guan Q, Zou C, Liu T, Zhang Y, Liu C. Photocatalytic degradation of an azo dye using Bi_{3.25}Mo_{0.75}Ti₃O₁₂ nanowires (M^{1/4} La, Sm, Nd, and Eu). *Mater Sci Eng, B* 2013; 178:520–6.
- [12]. Umamaheswari C, Lakshmanan A, Nagarajan NS. Green synthesis, characterization and catalytic degradation studies of gold nanoparticles against Congo red and methyl orange. *J Photochem Photobiol B Biol* 2018; 178:33–9.
- [13]. Krishna V, Bai W, Han Z, Yano A, Thakur A, Georgieva A, Tolley K, Navarro J, Koopman B, Moudgil B. Contaminant-activated visible light photocatalysis. *Sci Rep* 2018; 8. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19972-0>.
- [14]. Yassitepe E, Yatmaz H, Oztürk E C, Oztürk E K, Duran C. Photocatalytic efficiency of ZnO plates in degradation of azo dye solutions. *J Photochem Photobiol A Chem* 2008; 198:1–6.
- [15]. Gor'kov L P (2016). Phonon mechanism in the most dilutesuperconductor: n type SrTiO₃. '21/4/2016, Available: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1508/1508.00529.pdf>.

مراجع

- [1]. Tkach A, Vilarinho P M, Kholkin A L, Dependence of dielectric properties of manganese-doped strontium titanate ceramics on sintering atmosphere, *Acta Mater.* 2006, 54, 5385.
- [2]. A. Tkach, P. M. Vilarinho, A. L. Kholkin, Structure–microstructure–dielectric tunability relationship in Mn-doped strontium titanate ceramics, *Acta Mater.* 2005, 53, 5061.
- [3]. Fix T, Schoofs F, MacManus-Driscoll J L, Blamire M G. Influence of doping at the nanoscale at LaAlO₃:SrTiO₃ interfaces. *Appl Phys Lett*, 97, 2017, 072110-1072110-3.
- [4]. Booq Z, Alghaith S, Structural Study of SrTiO₃ Doped with Mn Using X-Ray Diffraction, *International Journal of Theoretical and Applied Nanotechnology*, 2017, 3,7. DOI: 10.11159/ijtan.2017.001.
- [5]. Etminan M, Nabiyouni G, Ghanbari D. Preparation of tin ferrite–tin oxide by hydrothermal, precipitation and auto-combustion: photo-catalyst and magnetic nanocomposites for degradation of toxic azo-dyes. *Mater Sci Mater Electron* 2018; 29:1766–76. <https://link.springer.com/journal/10854/29/6/page/1>.
- [6]. Masoumi Sh, Nabiyouni G, Ghanbari D. Photo-degradation of congored, acid brown and acid violet: photo catalyst and magnetic investigation of CuFe₂O₄–TiO₂–Ag nanocomposites. *Mater Sci Mater Electron* 2016; 27:11017–33. <https://link.springer.com/journal/10854/29/6/page/1>.
- [7]. Hazra I, Sukanya C, Milan K, Naskar K. Template-free hydrothermal synthesis of MgO–TiO₂ microcubes toward high potential removal of toxic water pollutants. *J Phys Chem Solids* 2018; 112:171–8.
- [8]. Maeda K, Domen K. Photocatalytic water splitting: recent progress and future challenges. *J Phys Chem Lett* 2010; 1:2655–61.
- [9]. Melo MO, Silva LA. Photocatalytic