

Ba-Mn-O Nanocomposites: Sol-Gel Synthesis, Characterization, and Investigation of the Photocatalytic Applications

Azam Sobhani*, Elaheh Rouhani

Department of Chemistry, Kosar University of Bojnord, Islamic Republic of Iran, P.O. Box: 94531-55168, Bojnord, Iran

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 13-07-2025

Accepted: 27-09-2025

Available online: 28-10-2025

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOI: 10.30509/jcst.2025.167598.1266

Keywords:

Photocatalyst

Barium manganese oxide

Chemical synthesis

Sol-gel

ABSTRACT

Photocatalysts can degrade organic dyes using solar energy. Nowadays, there is increasing interest in studying photocatalytic reactions in water. In this study, several methods for synthesizing Ba-Mn mixed oxides were investigated. BaMnO₃ nanocomposites (Ba-Mn-O NCs) were created through the sol-gel process, characterized with various techniques, and used as photocatalysts to remove colored water pollutants. The effectiveness of these photocatalysts in degrading organic dyes such as methyl orange (MO), eriochrome black T (EBT), rhodamine B (RhB), and malachite green (MG) was studied in the presence of the synthesized photocatalysts, and optimal conditions for improving dye degradation (including dye concentration and photocatalyst dosage) were examined. The results showed 88 % degradation of MO and 69 % degradation of EBT after 90 minutes of visible light exposure in the presence of the photocatalysts. The best conditions for maximum degradation (88 % for MO) were found to be 10 ppm of MO dye and 0.03 g of photocatalyst.

*Corresponding author: * sobhani@kub.ac.ir



نانوکامپوزیت‌های Ba-Mn-O: سنتز سل-ژل، شناسایی و بررسی کاربردهای کاتالیزوری نوری

اعظم سبحانی^{۱*}، الهه روحانی^۲

۱- دانشیار، گروه شیمی، دانشگاه کوثر بجنورد، بجنورد، ایران، صندوق پستی: ۹۴۵۳۱-۵۵۱۶۸

۲- کارشناسی، گروه شیمی، دانشگاه کوثر بجنورد، بجنورد، ایران، صندوق پستی: ۹۴۵۳۱-۵۵۱۶۸

چکیده

کاتالیزورهای نوری با استفاده از انرژی خورشید می‌توانند رنگزاهای آلی را تخریب کنند. امروزه علاقه به پژوهش در زمینه واکنش‌های کاتالیزوری نوری آب رو به افزایش است. در تحقیق حاضر چندین روش برای سنتز اکسیدهای مختلط باریم- منگنز بررسی شد. نانوکامپوزیت‌های $BaMnO_3$ (Ba-Mn-O) با روش سنتز سل-ژل، با آزمون‌های مشخصه‌یابی مختلف شناسایی و به عنوان کاتالیزور نوری برای حذف آلودگی‌های رنگی آب استفاده شدند. بازده تخریب رنگزاهای آلی متیل اورانژ (MO)، آریوم کروم بلک تی (EBT)، رودآمین بی (RhB) و ملاکیت گرین (MG) در حضور کاتالیزورهای نوری سنتز شده مطالعه و شرایط بهینه برای بالا بردن میزان تخریب رنگزاهای (شامل مقدار رنگزا و مقدار کاتالیزور نوری) بررسی شدند. بازده تخریب ۸۸ درصد از MO و ۶۹ درصد از EBT بعد از ۹۰ دقیقه تابش مرئی در حضور این کاتالیزورهای نوری گزارش شدند. مقادیر ppm ۱۰ رنگزا MO و ۰/۰۳ گرم فوتوکاتالیست به عنوان شرایط بهینه برای به دست آمدن بالاترین تخریب رنگزا (۸۸ درصد) گزارش شد.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۴/۲۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۷/۵

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۴/۰۸/۶

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOI: 10.30509/jcst.2025.167598.1266

واژه‌های کلیدی:

کاتالیزور نوری

باریم منگنز اکسید

سنتز شیمیایی

سل-ژل

*Corresponding author: * sobhani@kub.ac.ir



۱- مقدمه

در میان اکسیدهای فلزی مختلف، اکسید باریم به دلیل گاف نوار پهن آن (بالتر از ۴ eV برای گاف نوار مستقیم و بالاتر از ۲ eV برای گاف نوار غیرمستقیم)، جایگاه منحصر به فردی دارد (۱). اما با این وجود تحقیقات مختصری در این خصوص انجام شده است. اکسیدهای مختلط باریم-منگنز به دلیل خواص ساختاری و الکترونیکی منحصر به فرد خود، توجه بسیاری از پژوهشگران در حوزه‌های علم مواد، فیزیک حالت جامد و شیمی را به خود جلب کرده‌اند. این ترکیبات بسته به شرایط سنتز می‌توانند ساختارهای مختلفی داشته باشند و در فازهای مختلفی تشکیل شوند. $BaMnO_3$ از جمله ترکیبات سه‌تایی است که ساختاری مشابه با کانی پروسکایت دارد. این فاز غنی از اکسیژن رفتار نیمه‌هادی یا حتی فلزی از خود نشان می‌دهند. پروسکایت با فرمول شیمیایی ABO_3 از مجموعه کانی‌هاست که ساختاری هشت‌وجهی شامل واحدهای BO_6 دارد و کاتیون‌های بزرگ A در حفرات هشت‌وجهی قرار دارند. پروسکایت‌ها (مانند $BaMnO_3$) پایداری حرارتی بالا و خواص مغناطیسی جالبی (۲) دارند. $BaMn_2O_4$ از جمله ترکیبات سه‌تایی است که ساختار اسپینل دارد، در این ساختار ظرفیت منگنز قابل تغییر است و بر خواص الکترونی و کاتالیزوری آنها تأثیر می‌گذارد. این اکسیدها از پتانسیل بالایی در کاربردهای مختلف از جمله ذخیره‌سازی انرژی، کاتالیزورها، حسگرها و سیستم‌های الکترونیکی برخوردار می‌باشند. خاصیت چندظرفیتی بودن منگنز و امکان تشکیل فازهای مختلف اکسیدی با ترکیبات متفاوت باریم، این مواد را به سیستم‌های جذابی برای مطالعه رفتارهای مغناطیسی، الکترونی و انتقال فاز تبدیل کرده است (۳، ۴). برخی از فازهای این ترکیبات مانند $BaMn_2O_4$ رفتار ضد فرومغناطیس دارند و ترکیباتی مانند $BaMnO_3$ ممکن است رفتار فرومغناطیس نشان دهند. این اکسیدهای مختلط در دماهای بالا پایدار و برای کار در محیط‌های اکسیدی یا کاهشی مناسب می‌باشند. قابلیت جذب و رهاسازی اکسیژن در برخی از این ترکیبات، آنها را برای کاربردهای کاتالیزوری و باتری‌ها مناسب می‌سازد (۵). این ترکیبات در واکنش‌های تجزیه NO_x و کاهش آلاینده‌های محیطی نیز استفاده شده‌اند. به دلیل قابلیت تغییر حالت اکسایش منگنز در این ترکیبات، آنها در الکترودهای باتری‌های یون لیتیم و ابرخازن‌ها مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. برخی از فازهای آنها نیز در سلول‌های سوختی اکسید جامد به عنوان کاتد یا آنود، در حسگرهای گاز اکسیژن و در کاربردهای اسپینترونیک^۱ و حافظه‌های مغناطیسی نیز استفاده شدند.

سل-ژل یک فرایند شیمیایی مرطوب است که برای سنتز اکسیدهای فلزی استفاده می‌شود. در این روش به دلیل دمای پایین واکنش می‌توان ترکیب شیمیایی محصولات را به خوبی کنترل کرد

(۶، ۷). سنتز سل-ژل بر اساس هیدرولیز و تراکم پیش‌سازهای مولکولی برای تهیه طیف گسترده‌ای از مواد معدنی استفاده می‌شود. روش سل-ژل بسیار راحت برای به دست آوردن پلیمرهای غیر آلی و ترکیبی آلی-معدنی است. مزیت اصلی این تکنیک انجام کل فرایند در شرایط بسیار ملایم است. برخلاف فرایندهای حالت جامد، فرایندهای حلال امکان کنترل مسیرهای واکنش را در سطح مولکولی در طول تبدیل گونه‌های پیش‌ساز به محصول نهایی ارائه می‌دهند (۸، ۹). به این ترتیب، فرایندهای سل-ژل سنتز نانوذرات با ریخت‌شناسی بلوری کاملاً مشخص، یکنواخت، با خلوص و همگنی مناسب را ممکن می‌سازد. شیمی سل-ژل یک فرایند کاملاً پیچیده است، از یک طرف به دلیل واکنش‌پذیری بالای پیش‌سازهای اکسید فلز نسبت به آب و نقش مضاعف آب به عنوان لیگاند و حلال و از طرف دیگر به دلیل تعداد زیاد عوامل واکنشی نظیر هیدرولیز و سرعت متراکم شدن فلز، سرعت و روش اختلاط اکسید فلز، دما و مواد اولیه که باید به شدت کنترل شوند (۱۰، ۱۱). فرایندهای سل-ژل مدت‌هاست که برای پردازش بدون پودر شیشه‌ها و سرامیک‌ها استفاده می‌شوند. مواد جدید در طول چند سال گذشته با سنتز ترکیبات آلی-معدنی ترکیبی ظاهر شده‌اند. این نانوکامپوزیت‌ها در حد واسط بین شیشه‌ها و پلیمرها، فرصت‌های جدیدی را در زمینه علم مواد به وجود می‌آورند. آنها به توسعه پوشش‌های کاربردی، دستگاه‌های نوری، حسگرهای شیمیایی و حتی حسگرهای زیستی منجر شده‌اند (۱۲).

آب یکی از منابع طبیعی و گرانبها است و کیفیت آب در سراسر جهان مستقیماً تحت تأثیر صنعتی شدن سریع و افزایش شدید رشد جمعیت قرار می‌گیرد. رنگ‌زها در رودخانه علاوه بر از بین بردن زیبایی، نفوذ نور خورشید را از طریق آب کاهش می‌دهند که به همین دلیل فرایند فتوسنتز در گیاهان سبز آبی نیز تحت تأثیر قرار می‌گیرد. برای از بین بردن رنگ‌زها از پساب، روش‌های زیادی مانند جذب بر روی زغال فعال، غشای تبادل کاتیونی، تجزیه شیمیایی، فرایند جذب/رسوب، صافش تقویت‌شده مایسل، تخریب الکتروشیمیایی و غیره گزارش شده که در هر یک از آنها مشکلاتی نیز دیده شده است. تجزیه نوری یک روش برتر برای حذف رنگ‌زها یا سایر مواد آلی از آب است زیرا با تبدیل آلاینده‌های سمی به مواد غیرسمی، آنها را تجزیه می‌کند. تجزیه نوری شامل تجزیه فوتوشیمیایی یک مولکول به ترکیبات ساده، با وزن مولکولی کمتر و غیرسمی به دلیل قرار گرفتن در معرض نور در حضور کاتالیزور نوری است (۱۳-۱۵). کاتالیزور نوری یک ماده نیمه‌هادی است که با جذب نور فعال می‌شود و می‌تواند سرعت و بازده تخریب واکنش تخریب نوری را بدون مصرف تسریع نماید. استفاده از کاتالیزورهای نوری به طور گسترده برای کاهش آسیب ناشی از آلودگی رنگ‌زها به انسان و محیط زیست مورد بررسی قرار گرفته است (۱۶-۱۸). هدف در این پژوهش، سنتز یک نانوکاتالیزور نوری، با به کارگیری روشی ساده، ارزان و بازده بالا و همچنین استفاده

1. Band gap
2. Spintronics

EBT رنگزایی کمپلکس‌ساز است که در تیتراژ کردن همتافت‌سنجی^۱ و به ویژه تعیین سختی آب با یون‌های کلسیم و منیزیم استفاده می‌شود. RhB از خانواده زانتن‌هاست و به دلیل خاصیت فلورسانس قوی در صنایع رنگرزی، تصویربرداری زیستی و مطالعات ردیابی کاربرد دارد. MG یک رنگزای کاتیونی سه‌حلقه‌ای است که در گذشته در صنایع نساجی و همچنین به عنوان عامل ضدباکتری و ضدقارچ استفاده شده است، هرچند به دلیل اثرات سمی و سرطان‌زا کاربرد آن محدود شده است. این مواد از شرکت مرک با خلوص بالا تهیه شدند. آب به‌عنوان یک حلال غیرسمی و ارزان برای تهیه نانوساختارها و اتانل نیز برای شستشوی محصولات به دست آمده از واکنش استفاده شدند.

۲-۲- دستگاه‌ها

دستگاه پراش پرتو ایکس با مدل Philips X'pertPro برای تشخیص مس استفاده شد. میکروسکوپ الکترونی مدل-TESCAN Mira3 SEM مجهز به یک طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) برای ثبت تصاویر SEM به کار گرفته شد. طیف‌سنج‌های شرکت آمریکایی Thermo Science شامل Nicolet IS 10 و Evolution 300 به ترتیب برای گرفتن طیف‌های FT-IR و UV-Vis استفاده شدند. قرص پتاسیم برمید برای ثبت طیف FT-IR به کار گرفته شد.

۳-۲- سنتز نانوکامپوزیت‌های Ba-Mn-O

۲-۳-۱- هم‌رسوبی

محلول‌های نیترات باریم و نیترات منگنز با نسبت استوکیومتری ۱:۲ از باریم: منگنز در ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر تهیه و قطره قطره به یکدیگر اضافه شدند. محلول آبی با حجم ۳۰ میلی‌لیتر از عامل پوشاننده CTAB (ستیل تری متیل آمونیوم بروماید) تهیه و به محلول قبل اضافه شد. مقدار pH محلول توسط NH_3 در ۹ تنظیم شد. محلول به دست آمده به مدت یک ساعت بر روی هم‌زن قرار گرفت و هم‌زدن ادامه داشت. سپس با گریزان‌ه جداسازی شد. محصول به دست آمده در یک بوته نسوز قرار گرفت و در کوره با دمای 850°C به مدت ۲ ساعت تکلیس شد تا مواد آلی کاملاً تجزیه و فاز بلوری مطلوبی تشکیل گردد. در نهایت پودر نانومتری سنتز شد.

۲-۳-۲- سل-ژل

در این تحقیق نانوکامپوزیت‌های Ba-Mn-O به روش سل-ژل و با استفاده از سوخت‌های گلوکز، فروکتوز، ساکارز و مالتوز سنتز شدند. محلول‌های نیترات باریم و نیترات منگنز با نسبت استوکیومتری ۲:۱ از باریم: منگنز در ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر تهیه و قطره قطره به یکدیگر اضافه شدند. محلول آبی با حجم ۳۰ میلی‌لیتر از

از مواد اولیه و حلال ارزان و غیرسمی است. کوچک شدن ذرات و افزایش سطح باعث تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی این مواد می‌شود. نانوکامپوزیت‌های Ba-Mn-O سنتز شده در این پژوهش در حذف رنگزاهای آلی آلاینده کاربرد دارند. در این پژوهش از نمک‌های نیترات فلزی، عامل پوشاننده CTAB، قندها شامل مونوساکاریدها و دی ساکاریدها (گلوکز، ساکارز، فروکتوز و مالتوز) به‌عنوان سوخت و عامل پوشاننده استفاده شده که تاکنون برای سنتز اکسید باریم به کار نرفته‌اند. همچنین برای اولین بار از روش سل-ژل برای سنتز این اکسیدها استفاده شده است.

سینگ و همکارانش در سال ۲۰۲۰ با دوپ کردن Ti درون BaMnO_3 به بازده بالای ۹۹ درصد برای تخریب متیلن بلو و رودامین B دست یافتند (۱۹). این گروه به بازده خوبی برای تخریب رنگزاهای توسط BaMnO_3 دوپ نشده نرسیدند. اکبری و همکارانش در سال ۲۰۲۱ با اضافه کردن BaO با درصدهای وزنی مختلف به MnO تشکیل کاتالیست‌های مختلف، عملکرد کاتالیزوری آن‌ها را برای احتراق متان بررسی نمودند (۲۰). با اضافه کردن BaO به اندازه ۱۰ درصد وزنی، این گروه بالاترین بازده را گزارش کردند که این مقدار ۹۲ درصد بود. نتایج تحقیقات آنها نشان دهنده کاهش بازده کاتالیزوری کاتالیست سنتز شده با افزایش مقدار BaO بود. در میان اکسیدهای مختلط برپایه فلزات قلیایی خاکی و منگنز، SrMnO_3 بیشتر سنتز شده و کاربرد کاتالیزوری نوری آن برای تخریب رنگزاهای آلاینده بررسی شده است. روش‌های هیدروترمال (۲۱)، فراصوت (۲۲) و هم‌رسوبی (۲۳) برای سنتز SrMnO_3 استفاده شده‌اند و این اکسید مختلط به‌عنوان کاتالیزور نوری برای تخریب کلروبنزن، مالاشیت گرین، متیلن بلو، و رودامین B به کار رفته و به ترتیب بازده تخریب این رنگزاهای ۷۱، ۸۰/۲۶، ۸۹/۳۵ و ۹۲/۸ درصد گزارش شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد مصرفی

مواد اولیه استفاده شده در این تحقیق شامل باریم نیترات ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) و منگنز نیترات چهار آبه ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) به‌عنوان پیش‌ماده‌های فلزی، مونوساکاریدها و دی‌ساکاریدهای مختلف شامل گلوکز، فروکتوز، ساکارز و مالتوز به‌عنوان سوخت در روش سل-ژل و ستیل تری متیل آمونیوم برومید (CTAB) به‌عنوان عامل پوشاننده در روش هم‌رسوبی بوده است. متیل اورنج (MO)، اریوکروم بلکتی (EBT)، رودامین بی (RhB) و مالاکیت گرین (MG) چهار رنگزای استفاده شده در این تحقیق بودند. MO یک رنگزای آزو محلول در آب است که به عنوان شناساگر اسید-باز در محدوده pH حدود ۳ تا ۴/۴ به کار می‌رود و در محیط اسیدی قرمز و در محیط قلیایی زرد است.

بار دوم با شرایط مشابه قبل، اما در دمای 180°C تکرار شد تا اثر دمای سنتز در شرایط هیدروترمال بررسی گردد. شرایط مختلف به کار رفته برای سنتز نانوکامپوزیت‌های Ba-Mn-O در جدول ۱ نشان داده شده است.

۴-۲- بررسی فعالیت کاتالیزورهای نوری

در این کار از چهار رنگزای آلی برای مطالعه فعالیت‌های کاتالیزور نوری نانوکامپوزیت‌های Ba-Mn-O استفاده شد. آزمایش‌های کاتالیزوری نوری به عنوان مدلی از آلاینده‌های آب انجام شد. محلول‌های رنگی با غلظت‌های مختلف (۵، ۱۰، ۱۵ ppm) تهیه و با کاتالیزور نوری مخلوط شدند. مقادیر مختلفی از Ba-Mn-O، شامل ۰/۰۲، ۰/۰۳ و ۰/۰۵ گرم در لیتر انتخاب و آزمایش‌های کاتالیزورهای نوری در نور مرئی (نور W Osram 400) انجام شدند. پس از هر دوره مشخص، ۵ میلی‌لیتر از محلول گرفته شد و جذب آن توسط طیف‌سنج UV-Vis مورد مطالعه قرار گرفت. با کمک رابطه ۱ درصد تخریب و یا بازده تخریب رنگزاهای به کار رفته محاسبه و نمودارهای مربوطه ترسیم شد.

$$\text{Degradation \%} = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100 \quad (1)$$

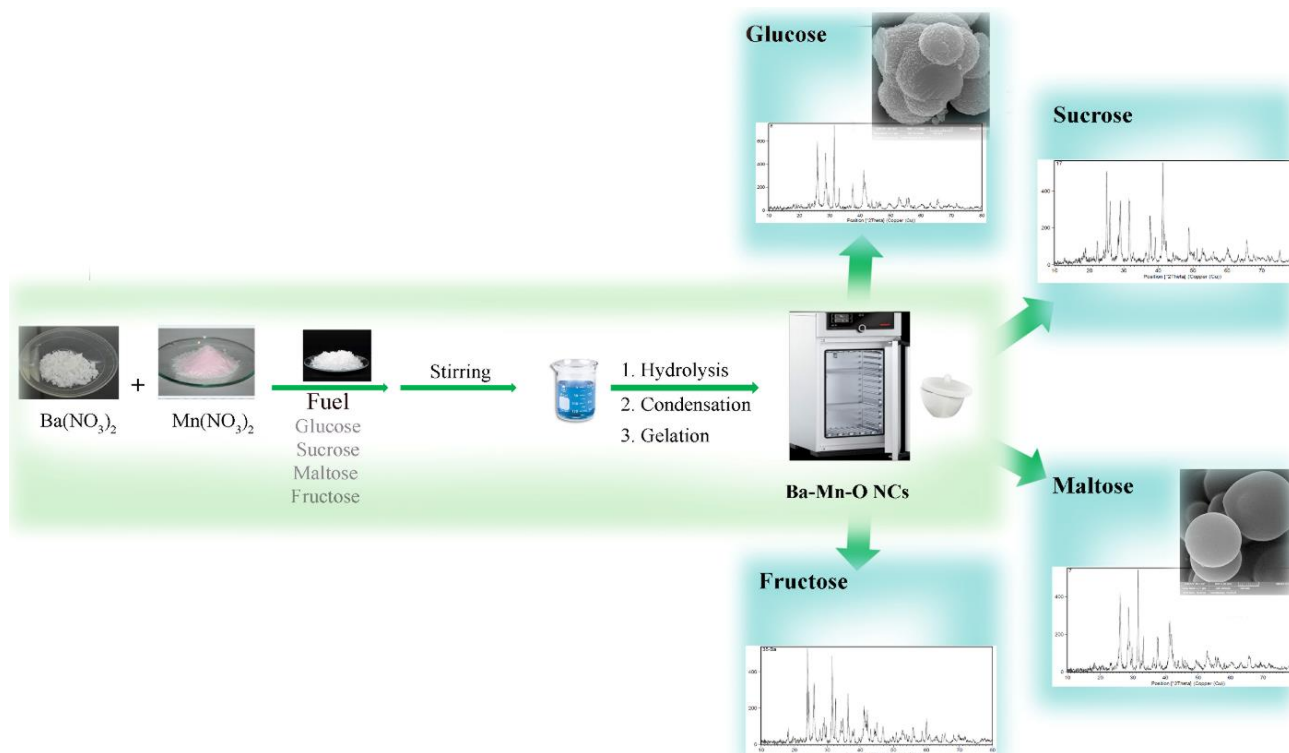
رابطه ۱، دو متغیر A_t و A_0 به ترتیب مقادیر جذب محلول رنگزا در زمان‌های شروع و t (قبل و بعد از تجزیه) می‌باشند. در این پژوهش اثرات نوع، غلظت رنگزا و همچنین مقدار کاتالیزور نوری بررسی شد.

مونوساکاریدها و دی‌ساکاریدهای مختلف (گلوکز، فروکتوز، ساکارز و مالتوز) تهیه و به محلول قبل اضافه شد. محلول به دست آمده حدود نیم ساعت بر روی گرمکن هم‌زن‌دار، با حرارت هم زده شد تا اینکه به یک ژل چسبناک تبدیل شد. ژل به دست آمده در یک بوتله نسوز قرار گرفت و در کوره با دمای 850°C به مدت ۲ ساعت تکلیس شد تا مواد آلی کاملاً تجزیه و فاز بلوری مطلوبی تشکیل گردد. در نهایت پودر نانومتری سنتز شد.

شکل ۱ نمایی از مراحل سنتز سل-ژل و شناسایی نانوکامپوزیت‌های سنتز شده را نشان می‌دهد.

۳-۳-۲- هیدروترمال

محلول‌های نیتрат باریم و نیترات منگنز با نسبت استوکیومتری ۲:۱ از باریم: منگنز در ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر تهیه و قطره قطره به یکدیگر اضافه شدند. مقدار pH محلول توسط NH_3 در ۹ تنظیم شد. محلول به دست آمده روی هم‌زن قرار گرفت و یک ساعت مخلوط شد. سپس در اتوکلاو قرار داده شد و پس از بستن درب اتوکلاو در آون با دمای 120°C به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفت. پس از گذشت ۱۲ ساعت محصول با گریزانه جداسازی شد. محصول به دست آمده در یک بوتله نسوز قرار گرفت و در کوره با دمای 850°C به مدت ۲ ساعت تکلیس شد تا مواد آلی کاملاً تجزیه و فاز بلوری مطلوبی تشکیل گردد. در نهایت پودر نانومتری سنتز شد. این آزمایش برای



شکل ۱: نمایی از مراحل سنتز سل-ژل و شناسایی نانوکامپوزیت‌های Ba-Mn-O.

Figure 1: Schematic of the steps of sol-gel synthesis and identification of Ba-Mn-O NCs.

جدول ۱: خلاصه‌ای از شرایط واکنش تهیه نانوکامپوزیت‌های Ba-Mn-O.

Table 1: Summary of reaction conditions for the synthesis of Ba-Mn-O nanocomposites.

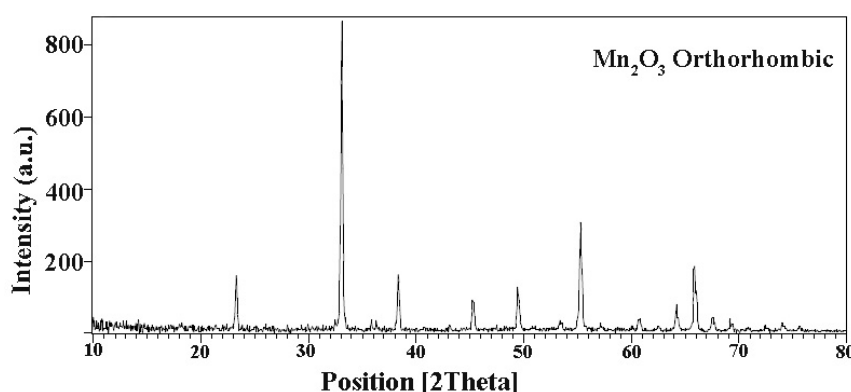
Sample	Precursors	Method	Capping agent	Fuel	T and t Hydrothermal	T and t Calcination
1	Ba(NO ₃) ₂ + Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Co-Precipitation	CTAB	—	—	850°C, 2h
2	Ba(NO ₃) ₂ + Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Sol-gel	—	Glucose	—	850°C, 2h
3	Ba(NO ₃) ₂ + Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Sol-gel	—	Sucrose	—	850°C, 2h
4	Ba(NO ₃) ₂ + Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Sol-gel	—	Fructose	—	850°C, 2h
5	Ba(NO ₃) ₂ + Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Sol-gel	—	Maltose	—	850°C, 2h
6	Ba(NO ₃) ₂ + Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Hydrothermal	—	—	120°C, 12h	850°C, 2h
7	Ba(NO ₃) ₂ + Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Hydrothermal	—	—	180°C, 12h	850°C, 2h

مونوساکاریدها و دی‌ساکاریدها شامل گلوکز، ساکارز، فروکتوز و مالتوز به ترتیب در شکل ۳ a-d نشان داده شده است. شکل ۳ نشان‌دهنده تشکیل اکسید مختلط BaMnO₃ در تمام نمونه‌های تهیه شده با روش سل-ژل است. قله‌های XRD مربوط به BaMnO₃ با علامت مستطیل سیاه در این شکل نشان داده شده است. شکل ۳a نشان می‌دهد که محصول تهیه شده با گلوکز مخلوطی از فاز تتراگونال BaMnO₃ (JCPDS=01-071-1595)، فاز مکعبی Mn₂O₃ (01-076-0150) در تکلیس (حرارت‌دهی در دمای بالا) تجزیه نیترات‌های فلزی به اکسیدهای فلزی (BaO و MnO) احتمال دارد. MnO تهیه شده اکسایش بیشتری می‌یابد و به Mn₂O₇ تبدیل می‌شود. وجود کلر در الگو (حتی به مقدار کم) که به نظر می‌رسد از ناخالصی‌های مواد اولیه باشد و واکنش با BaO و Mn₂O₇ در حضور رطوبت باعث تشکیل Ba₅(MnO₄)₃Cl می‌گردد.

۳- نتایج و بحث

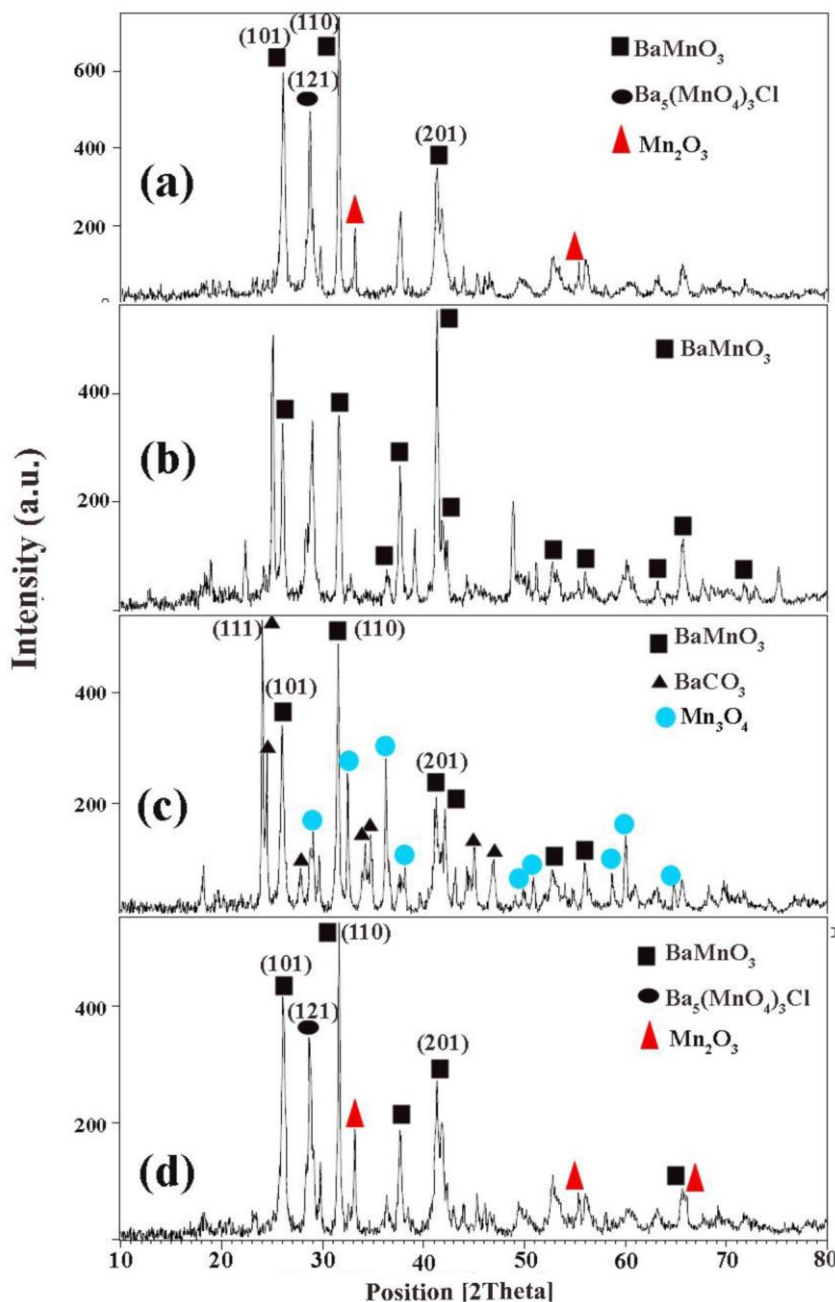
۳-۱- الگوهای XRD

شناسایی محصولات به دست آمده از سه روش مختلف الگوهای XRD از نمونه‌ها انجام شد. نوع محصول و خلوص فازی آنها توسط الگوهای XRD بررسی شد. شکل ۲ الگوی XRD محصول به دست آمده توسط روش هم‌رسوبی در حضور CTAB به‌عنوان عامل پوشاننده است. پس از تجزیه و تحلیل الگوها و مطابقت دادن با داده‌های نرم افزار دستگاه، تشکیل اکسید منگنز (Mn₂O₃) با فاز اورتورومبیک در شکل ۲ ثابت می‌شود. این الگو هیچ اثری از تشکیل اکسیدهای مختلط باریم- منگنز را نشان نمی‌دهد، بنابراین روش هم‌رسوبی برای سنتز این اکسیدهای مختلط مناسب نمی‌باشد. در ادامه روش‌های دیگر سنتز نانوساختارها به عنوان مثال سل-ژل و هیدروترمال بررسی می‌گردد. الگوهای XRD از محصولات تهیه شده با روش سل-ژل در حضور



شکل ۲: الگوی XRD از محصول تهیه شده به روش هم‌رسوبی در حضور CTAB (فاز اورتورومبیک از Mn₂O₃، JCPDS = 01-073-1826).

Figure 2: XRD pattern from the product prepared by co-precipitation method in the presence of CTAB (Orthorhombic Mn₂O₃, JCPDS = 01-073-1826).



شکل ۳: الگوهای XRD از نانوکامپوزیت‌های Ba-Mn-O تهیه شده به روش سل-ژل در حضور: (a) گلوکز، (b) ساکارز، (c) فروکتوز و (d) مالتوز.

Figure 3: XRD patterns from Ba-Mn-O nanocomposites prepared by sol-gel method in the presence of: a) glucose, b) sucrose, c) fructose, and d) maltose.

و ممکن است CO_2 تولید کند. سپس CO_2 (حاصل از فروکتوز یا هوا) در حضور رطوبت به کربنات تبدیل می‌شود. یون باریوم در محیط با کربنات واکنش داده و BaCO_3 را تشکیل می‌دهد که قله‌های آن در شکل ۳c دیده می‌شود. شکل ۳d نشان می‌دهد که محصول به دست آمده در حضور مالتوز شامل فاز هگزگونال BaMnO_3 (JCPDS = 01-076- Mn_2O_3 ، فاز مکعبی (JCPDS = 01-071-1595) و 150) $\text{Ba}_5(\text{MnO}_4)_3\text{Cl}$ (JCPDS = 01-078-0461) است. با مقایسه الگوهای XRD در شکل ۲ می‌توان دریافت که

محصول تهیه شده با ساکارز با فاز هگزگونال BaMnO_3 (JCPDS 01-026-0168) = مطابقت دارد و همان‌طور که در شکل ۲b نشان داده شده است، چند قله اضافه هم به چشم می‌خورد که توسط دستگاه XRD شناسایی نشده است. در حضور فروکتوز قله‌های XRD مربوط به فاز هگزگونال BaMnO_3 (JCPDS = 01-071-1595)، فاز تتراگونال Mn_3O_4 (CPDS = 01-080-0382) و مقداری ناخالصی BaCO_3 (JCPDS = 00-005-0378) است که در شکل ۲c مشخص می‌باشد. فروکتوز در حضور نیترات و حرارت تجزیه می‌شود

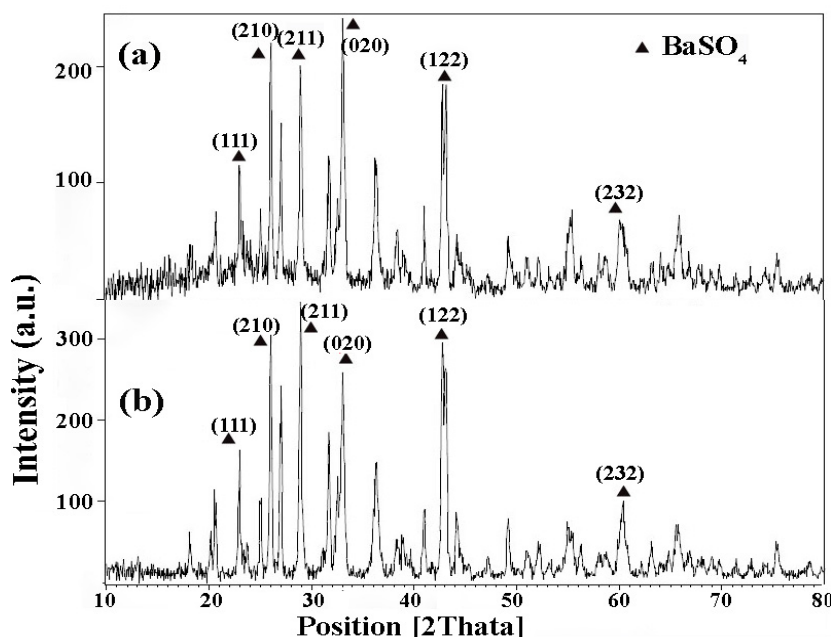
هیدروترمال روش مناسبی برای سنتز نانوکامپوزیت‌های Ba-Mn-O نمی‌باشد. با مقایسه نتایج XRD در شکل‌های ۱، ۲ و ۳ می‌توان نتیجه گرفت که روش سل-ژل برای تشکیل نانوکامپوزیت‌های Ba-Mn-O روشی مناسب است و این روش به‌عنوان روش ایده‌آل سنتز این اکسیدهای مختلط انتخاب شد. سایر آزمون‌ها شامل تصاویر میکروسکوپ الکترونی، FT-IR، UV-Vis و بررسی توانایی کاتالیزوری نوری محصولات برای اکسیدهای مختلط به دست آمده از روش سل-ژل مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۲- تصاویر SEM

به منظور بررسی شکل و ریخت محصولات از تصاویر SEM استفاده شد. شکل ۵ تصاویر SEM از نمونه‌های تهیه شده با روش سل ژل را در حضور گلوکز و مالتوز نشان می‌دهد. تصاویر SEM در شکل ۴ نشان می‌دهد که هر دو نمونه از نانوساختارها و نانوکامپوزیت‌های کروی تشکیل شده‌اند. محصول به دست آمده از گلوکز در شکل ۴a دارای نانوساختارها و نانوکامپوزیت‌های کروی با توزیع غیریکنواخت، قطر ۱۵۰ nm تا چند میکرومتر و سطوح ناصاف پوشیده شده با نانوذرات می‌باشد. همان‌طور که شکل ۴c و d نشان می‌دهد ساختارهای کروی حاصل از مالتوز بزرگ تر بوده و سطوحی صاف دارند. قطر این ساختارها ۵۰۰ nm تا چند میکرومتر می‌باشد و توزیع اندازه ذرات این کره‌ها همانند محصول به دست آمده از گلوکز غیریکنواخت است.

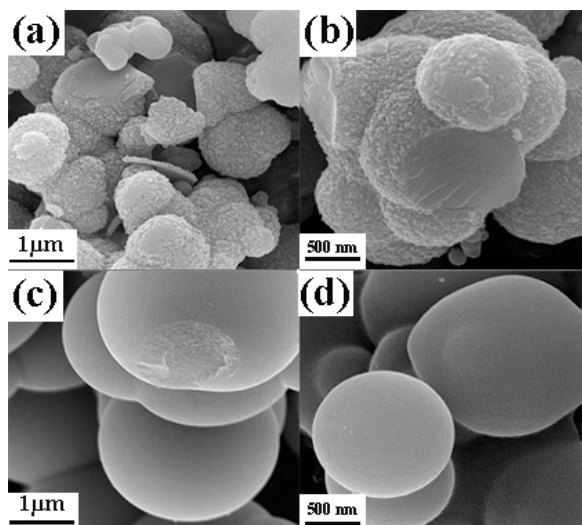
نانوکامپوزیت‌هایی از BaMnO₃ در نمونه‌های تهیه شده در حضور گلوکز، فروکتوز و مالتوز تهیه می‌شوند. تشکیل اکسیدهای منگنز با حالت‌های اکسایش Mn²⁺ و Mn³⁺ در حضور قندها به دلیل محیط کاهنده ایجاد شده در حضور قند می‌باشد. حرارت‌دهی در محیط کاهنده منجر به تثبیت منگنز در حالت اکسایش Mn²⁺ یا Mn³⁺ می‌شود. قندها از اکسایش منگنز به حالت‌های بالاتر جلوگیری می‌کنند و سبب تشکیل MnO و Mn₂O₃ در کنار BaMnO₃ می‌شوند. در روش سل-ژل انتخاب سوخت، نسبت سوخت به نیترات فلز و مقدار pH از جمله متغیرهای مهم و تاثیرگذار در نوع محصول، ساختار، فاز بلوری، ریخت‌شناسی و اندازه ذرات هستند. مونوساکاریدها به دلیل گروه‌های هیدروکسیل فعال، کمپلکس‌دهنده‌های بهتری هستند، اما دی ساکاریدها به دلیل وزن مولکولی بالاتر، می‌توانند ژل پایدارتری ایجاد کنند. نسبت سوخت به نیترات فلز باید بهینه شود تا احتراق کامل صورت گیرد، مقدار زیاد سوخت باعث باقیماندن کربن اضافی در محصول می‌شود.

شکل ۴ نشان‌دهنده الگوهای XRD از دو محصول به دست آمده به روش هیدروترمال در دو شرایط دمایی مختلف است که تشکیل BaSO₄ را به همراه مقداری ناخالصی تایید می‌کند. با بررسی اثر دما در روش هیدروترمال و سنتز در دو دمای ۱۲۰ و ۱۸۰ °C در دوره زمانی ۱۲ ساعت محصول به دست آمده یکسان و مخلوطی از BaSO₄ با فاز اورتورومبیک و Mn₃O₄ با فاز تتراهدرال است. شکل ۴ هیچ قله پراشی مربوط به BaMnO₃ را نشان نمی‌دهد. بنابراین روش



شکل ۴: الگوهای XRD از محصولات تهیه شده به روش هیدروترمال در دماهای مختلف به مدت ۱۲ ساعت: (a) ۱۲۰ و (b) ۱۸۰ °C.

Figure 4: XRD patterns from products prepared by hydrothermal method at different temperatures after 12h a) 120, and b) 180 °C.



شکل ۵: تصاویر SEM از نانوکامپوزیت‌های Ba-Mn-O تهیه شده به روش سل ژل در حضور (a, b) گلوکز و (c, d) مالتوز.

Figure 5: SEM images of Ba-Mn-O nanocomposites prepared by sol-gel method in the presence of (a, b) glucose, and (c, d) maltose.

فروکتوز در محدوده ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر در شکل ۶a نشان داده شده است. در شکل ۶b منحنی $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ آمده است که نشان دهنده گاف نوار (Eg) مستقیم با اندازه ۲/۶ eV برای اکسید مختلط Ba-Mn-O سنتز شده می‌باشد (۵). انرژی گاف نوار توسط معادله Tauc و با رسم منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و سپس برون‌یابی منحنی به سمت محور $h\nu$ به دست آمده است (۲۶).

$$(\alpha h\nu)^n = \beta(h\nu - E_g) \quad (2)$$

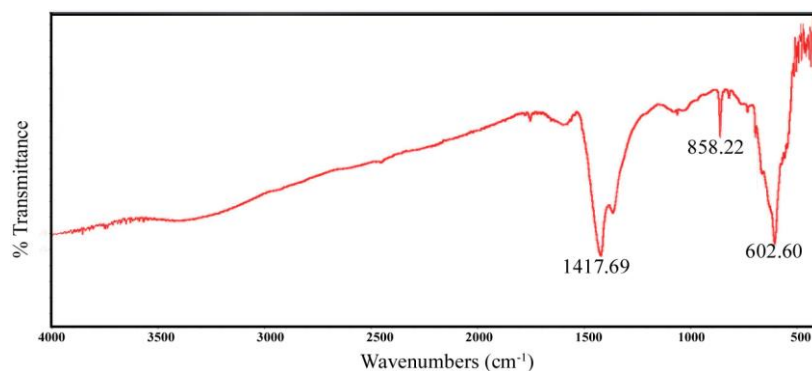
در این رابطه α ، h و β به ترتیب ضریب جذب، ثابت پلانک، فرکانس نور و عدد ثابتی می‌باشند. مقدار $n = 1/2$ برای انتقال غیرمستقیم و $n = 2$ برای انتقال مستقیم می‌باشد (۵). شکل ۷b اندازه شکاف زیر ۳ eV را نشان می‌دهد که مشخص می‌نماید نمونه سنتز شده می‌تواند به عنوان یک کاتالیزور نوری در ناحیه مرئی کاربرد داشته باشد. گاف نوار در اکسیدهای مختلط باریتم- منگنز بسته به ساختار بلوری و حالت اکسایش منگنز متفاوت می‌باشند.

۳-۳- FT-IR

با استفاده از طیف FT-IR می‌توان گروه‌های عاملی مختلف را در نمونه‌های سنتز شده تعیین نمود. این طیف برای نمونه سنتز شده به روش سل-ژل با فروکتوز انجام شد که در شکل ۶ نشان داده شده است. بسامد مشاهده شده در 602.60 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Mn-O می‌باشد. در حقیقت بسامدهای زیر 1000 cm^{-1} به ارتعاشات کششی پیوندهای فلز با اکسیژن مربوط می‌شوند (۲۴). بسامد مشاهده شده در 1417.69 cm^{-1} ناشی از ترکیبات آلی باقی‌مانده در نمونه است (مانند گروه‌های C-OH) (۲۵). قله کوچک در 1589.0 cm^{-1} مطابق با ارتعاشات خمشی آب جذب شده روی سطح نمونه است. نتایج مشاهده شده از طیف FT-IR سنتز کامپوزیت‌های Ba-Mn-O را تایید می‌کند.

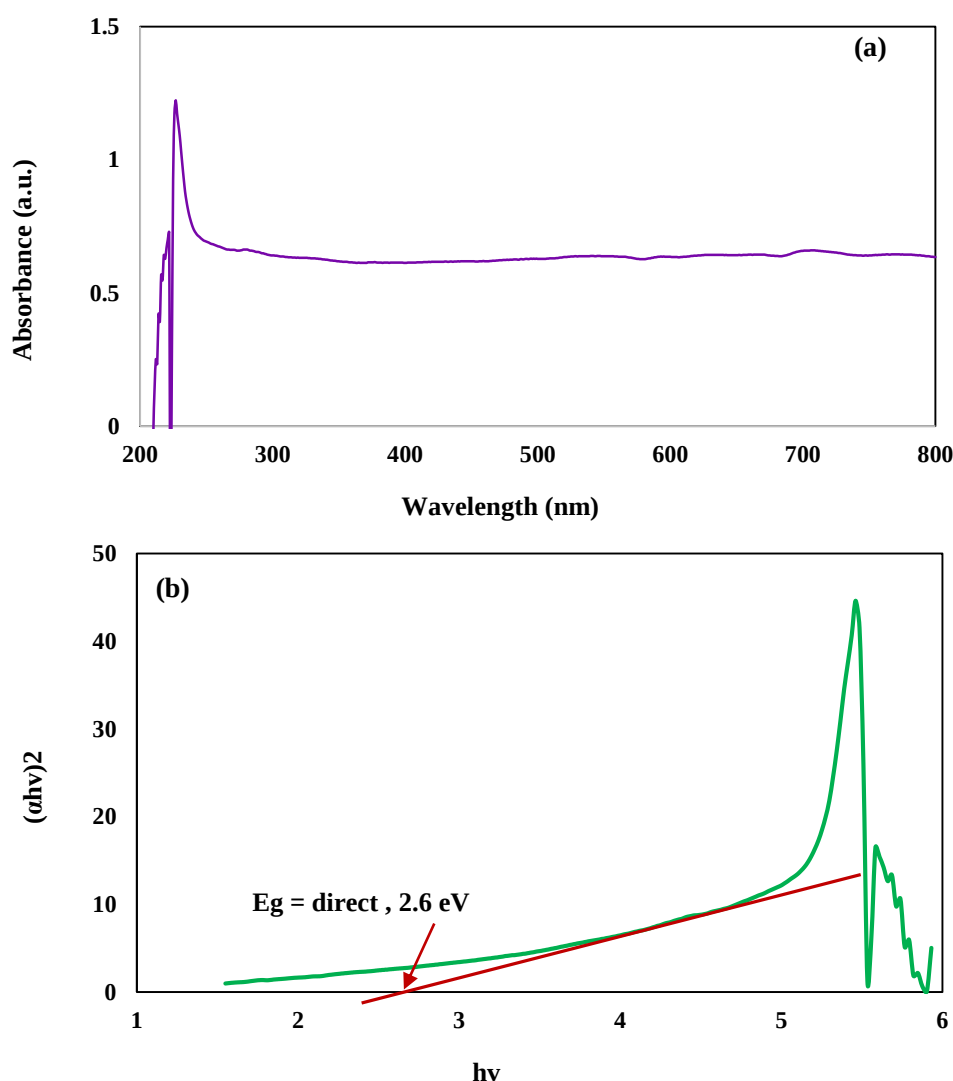
۳-۴- آزمون UV-Vis

طیف جذبی UV-Vis از نمونه تهیه شده به روش سل-ژل در حضور



شکل ۶: طیف FT-IR از نمونه تهیه شده به روش سل-ژل در حضور فروکتوز.

Figure 6: FT-IR spectrum of sample prepared via sol-gel with fructose.



شکل ۷: (a) طیف جذبی UV-Vis از نمونه تهیه شده به روش سل-ژل در حضور فروکتوز و (b) منحنی $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$.

Figure 7: a) UV-Vis spectrum of sample prepared via sol-gel with fructose, and b) the plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$.

مختلف آنیونی و کاتیونی انتخاب شدند و توانایی نانوکامپوزیت‌های سنتز شده برای تخریب آنها در تابش نور مرئی مطالعه شد. دو رنگزای MO و EBT به عنوان رنگزاهای آنیونی و دو رنگزای RhB و MG به عنوان رنگزاهای کاتیونی در نظر گرفته شدند. توانایی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده به عنوان کاتالیزور نوری برای تخریب این چهار رنگزا بررسی شد.

همان طور که در شکل ۸ نشان داده شده است، ترتیب کاهش تخریب رنگزاها به صورت توالی زیر گزارش شد. بنابراین کاتالیزورهای نوری این تحقیق برای حذف رنگزاهای آنیونی مناسب تر هستند: $D\%_{MO} > D\%_{EBT} > D\%_{RhB} > D\%_{MG}$ (D = درصد تخریب). میزان تخریب رنگزاهای MO، EBT، RhB و MG در حضور نانوکامپوزیت‌های Ba-Mn-O به ترتیب ۸۸/۰۵، ۶۹/۰۳، ۲۷/۰۹ و

در فاز هگزاگونال $BaMnO_3$ که پایدارترین فاز است، حالت اکسایش منگنز Mn^{4+} می‌باشد و این فاز گاف نوار بزرگ‌تری ($E_g = 3 - 2/5$ eV) نسبت به سایر فازها دارد. گاف نوار به دست آمده برای اکسید مختلط باریم-منگنز سنتز شده در کار حاضر (۲/۶ eV) مقدار بزرگی است و با فاز هگزاگونال این اکسید مختلط مطابقت دارد. پیش‌تر تشکیل فاز هگزاگونال از $BaMnO_3$ با $JCDPS = 01$ -1595 در حضور فروکتوز در الگوی XRD شکل ۲c تایید شد.

۳-۵ کاربرد کاتالیزوری نوری

۳-۵-۱ اثر نوع رنگزای آلی

در تحقیق حاضر توانایی نانوکامپوزیت‌های Ba-Mn-O برای حذف آلودگی‌ها از آب بررسی می‌شوند. بدین منظور چهار رنگزای آلی

درصد کاهش می‌یابد. کاهش تخریب رنگزا در حضور کاتالیزور نوری با کاهش مقدار غلظت اولیه رنگزا می‌تواند به دلایل زیر باشد: (۱) با کاهش غلظت رنگزا، مولکول‌های رنگزای کمتری برای جذب بر روی سطح کاتالیزور نوری رقابت می‌کنند، به این معنی که تعداد کمتری از مکان‌های فعال کاتالیزور نوری توسط مولکول‌های رنگزا اشغال می‌شود. (۲) کاهش غلظت رنگزا به معنی کاهش تعداد کل مولکول‌های رنگزا در محلول است. با وجود ثابت بودن مقدار کاتالیزور نوری و شرایط آزمایش، ظرفیت کاتالیزور نوری ممکن است از میزان رنگزای موجود بیشتر باشد، بنابراین بازدهی کلی تخریب کاهش می‌یابد. (۳) واکنش‌های فوتوکاتالیستی اغلب از سینتیک مرتبه اول پیروی می‌کنند، به این معنی که سرعت تخریب به غلظت رنگ بستگی دارد. در غلظت‌های پایین‌تر، سرعت واکنش کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت اولیه MO به ۱۵ ppm، درصد تخریب آن به ۳۹/۱۸ درصد کاهش می‌یابد. در غلظت‌های بالاتر رنگ، نسبت رادیکال‌های فعال به مولکول‌های رنگزا کاهش می‌یابد و بنابراین بازده تخریب (یعنی مقدار رنگزا تخریب شده) کاهش می‌یابد. همچنین در غلظت‌های بالاتر رنگزا، محلول رنگی نور بیشتری را جذب می‌کند و اجازه نمی‌دهد که نور به طور مؤثر به کاتالیزور نوری برسد. بنابراین تولید جفت الکترون-حفره و رادیکال‌های فعال کاهش و به دنبال آن قدرت تخریب رنگزا کاهش می‌یابد (۲۸).

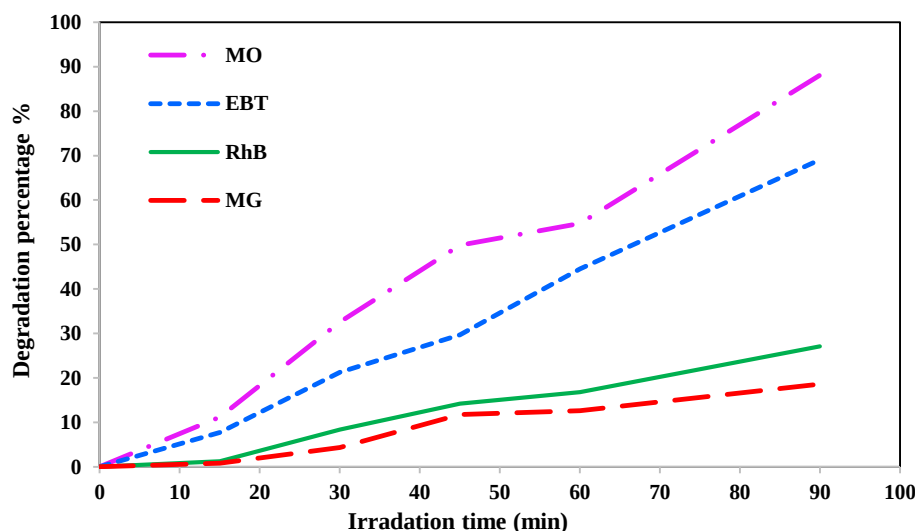
با هدف رسیدن به بالاترین تخریب MO در حضور کاتالیزور نوری Ba-Mn-O سنتز شده در این تحقیق و توضیحات بیان شده در بالا، ۱۰ ppm به عنوان مقدار بهینه غلظت اولیه این رنگزا انتخاب و بنابراین در ادامه تحقیق حاضر، بررسی اثر مقدار کاتالیزور نوری برای تخریب ۱۰ ppm از MO مطالعه شد.

۱۸/۶۳ درصد گزارش شد. دلیل بالاتر بودن درصد تخریب رنگزای آنیونی MO نسبت به سایر رنگزاهای کاتیونی این گونه تفسیر شد. کاتالیزور نوری سنتز شده به دلیل جذب رادیکال‌های آزاد دارای بار سطحی منفی می‌شود، بنابراین رنگزاهای آنیونی توسط سطح منفی کاتالیزور نوری دفع و رنگزاهای کاتیونی جذب آن خواهند شد. این جذب قوی لزوماً به معنای تخریب بهتر نیست، بلکه می‌تواند منجر به کاهش دسترسی رادیکال‌های فعال به مولکول‌های رنگزا به دلیل تجمع مولکول‌های رنگزا در لایه‌های عمیق‌تر سطح شود. از طرف دیگر، حتی اگر رنگ آنیونی جذب سطحی کمتری داشته باشد، ممکن است در نزدیکی سطح پراکنده شده و در معرض رادیکال‌های فعال قرار گیرد. در هر صورت وجود گروه‌های عاملی خاص، طول زنجیره کربنی، قابلیت کاهش / اکسایش و غیره نیز می‌توانند بر میزان واکنش‌پذیری رنگزا با رادیکال‌های فعال تأثیرگذار باشند (۲۷).

با نتایج به دست آمده از شکل ۸، رنگزای MO به عنوان رنگزایی با قابلیت بالاتر تخریب، در حضور کاتالیزور نوری سنتز شده در این تحقیق در نظر گرفته شد و سایر آزمایش‌های کاتالیزوری نوری در مراحل بعد برای تخریب این رنگزا انجام شد. در ادامه اثر غلظت اولیه رنگزا و مقدار کاتالیزور نوری تحت تابش نور مرئی بررسی گردید و این مقادیر تغییر داده شد تا مقادیر بهینه آن‌ها به دست آید.

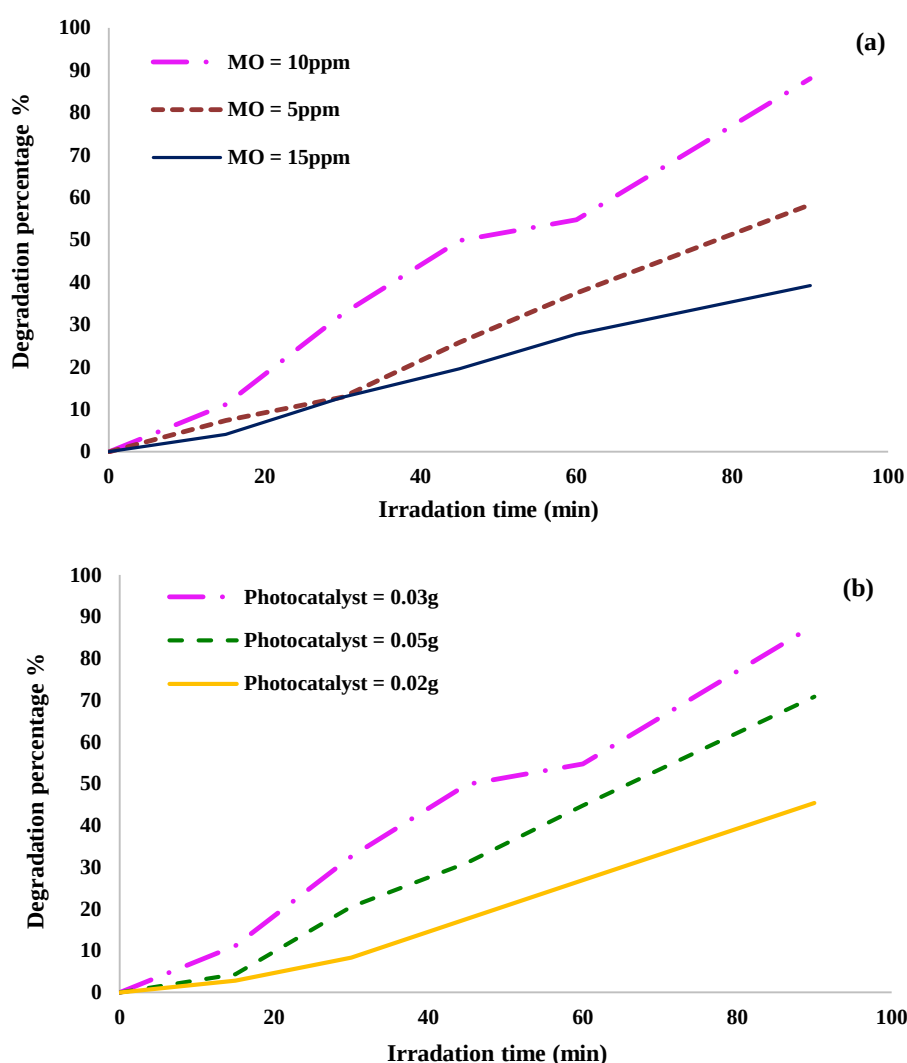
۳-۵-۲- اثر غلظت اولیه رنگزا

در شکل ۹ا اثر غلظت اولیه MO بر میزان تخریب آن در حضور نانوکامپوزیت Ba-Mn-O سنتز شده، مطالعه شد. این شکل نشان دهنده بالاترین درصد تخریب MO (۸۸/۰۵ درصد) برای غلظت ۱۰ ppm آن می‌باشد. با کاهش غلظت این رنگزا به ۵ ppm درصد تخریب به ۵۸/۲۸



شکل ۸: تخریب کاتالیزوری نوری رنگزاهای مختلف در حضور نانوکامپوزیت‌های Ba-Mn-O.

Figure 8: The photocatalytic degradation of the different dyes in the presence of Ba-Mn-O nanocomposites.



شکل ۹: بررسی اثر (a) غلظت رنگزا و (b) مقدار فوتوکاتالیست در تخریب فوتوکاتالیزوری MO در حضور نانوکامپوزیت‌های Ba-Mn-O.

Figure 9: The investigation of the effects of the (a) dye concentration, and (b) photocatalyst dosage on the photocatalytic degradation of MO in the presence of Ba-Mn-O nanocomposites.

یعنی نور نتواند به عمق محلول نفوذ کند و فقط مولکول‌های سطحی را فعال نماید. بنابراین تعداد مکان‌های فعال کاهش یافته و تخریب آلاینده رنگزا کند می‌شود. پدیده رقابت برای جذب فوتون‌ها که منجر به کاهش تولید رادیکال‌های آزاد و کاهش تخریب رنگ می‌شود، نیز در مقادیر بالاتر ذرات کاتالیزور نوری ممکن است به وجود آید.

با کاهش مقدار کاتالیزور نوری به 0.02 g ، میزان تخریب رنگزای MO به $45/37$ درصد کاهش می‌یابد که به دلیل کاهش مکان‌های فعال و در نتیجه تجزیه کمتر مولکول‌های رنگزا و یا تولید کمتر رادیکال‌های آزاد است که سبب کاهش سرعت تخریب آلاینده می‌شود. رادیکال‌های آزاد به‌عنوان عامل اصلی تخریب رنگزا از برهم‌کنش نور با کاتالیزور نوری تولید می‌شوند. مقدار کاتالیزور نوری

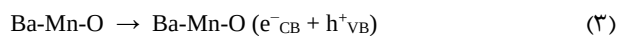
۳-۵-۳- اثر مقدار کاتالیزور نوری

مطالعه اثر مقدار کاتالیزور نوری بر میزان تخریب آلاینده تحت تابش نور مرئی در شکل ۸b نشان داده شده است. این شکل مقدار 0.03 g کاتالیزور نوری را به عنوان مقدار بهینه مشخص می‌کند، زیرا در این شرایط بالاترین درصد تخریب برای MO یعنی مقدار $88/05$ درصد به دست آمده است. با افزایش مقدار کاتالیزور نوری به 0.05 g میزان تخریب این رنگزا به $70/80$ درصد کاهش می‌یابد که به وضوح در شکل ۸b نشان داده شده است. با افزایش مقدار کاتالیزور نوری، نانوذرات ممکن است به هم چسبیده، کلوخه شوند و سطح مؤثر برای جذب نور و واکنش‌های کاتالیزوری نوری کاهش یابد. همچنین افزایش مقدار کاتالیزور نوری می‌تواند سبب کاهش نفوذ نور شود

برای تخریب آلاینده‌ها استفاده شده‌اند بررسی نموده‌ایم. در جدول ۳ بازده تخریب آلاینده‌ها در حضور اکسیدهای مختلط بر پایه فلزات قلیایی خاکی و منگنز مقایسه شده‌اند.

۳-۴-۵- سازوکار فعالیت کاتالیزوری نوری

سازوکار واکنش‌های ۳-۹ برای تخریب MO در حضور فوتوکاتالیست Ba-Mn-O پیشنهاد می‌گردد.



باید تا حدی باشد که سطح کافی برای جذب نور وجود داشته باشد و مولکول‌های رنگزا بتوانند به طور کامل روی سطح آن جذب شوند. اگر مقدار کاتالیزور نوری کم باشد، بسیاری از مولکول‌های رنگزا فرصت جذب و تجزیه شدن را پیدا نمی‌کنند. بنابراین کاهش بیش از حد مقدار کاتالیزور نوری منجر به کمبود نقاط فعال، تولید ناکافی رادیکال‌ها و جذب ناقص نور می‌شود. به همین دلیل، همیشه یک غلظت بهینه برای کاتالیزور نوری وجود دارد که در آن بازدهی تخریب رنگزا بیشینه است (۲۹).

با توجه به شکل‌های ۷ و ۸ و توضیحات بیان شده در بالا، رنگزای MO به عنوان رنگزا با قابلیت بالاتر تخریب در حضور فوتوکاتالیست Ba-Mn-O سنتز شده در این تحقیق انتخاب شد. ۱۰ ppm به عنوان مقدار بهینه غلظت این رنگزا و ۰/۰۳ g کاتالیزور نوری به عنوان مقدار بهینه کاتالیزور نوری سنتز شده تعیین شدند. در این شرایط بالاترین درصد تخریب MO یعنی ۸۸/۰۵ درصد به دست آمد. در جدول ۲ نتایج آزمایش‌های کاتالیزوری نوری در شرایط متفاوت این تحقیق با کاتالیزور نوری Ba-Mn-O به صورت خلاصه ارائه شد.

ما همچنین عملکرد کاتالیزوری نوری اکسیدهای مختلط برپایه فلزات قلیایی خاکی و منگنز (به‌عنوان کاتالیزور نوری) را که پیش‌تر

جدول ۲: خلاصه‌ای از نتایج آزمایش‌های کاتالیزوری نوری در شرایط متفاوت با کاتالیزور نوری Ba-Mn-O سنتز شده در این تحقیق.

Table 2: Summary of photocatalytic test results under different conditions using the Ba-Mn-O photocatalyst synthesized in this research.

Dye (pollutant)	Dye concentration (ppm)	Photocatalyst dosage (g)	Photocatalytic degradation (%)
MO	10	0.03	88/05
EBT	10	0.03	69.03
RhB	10	0.03	27.09
MG	10	0.03	18.63
MO	5	0.03	58/28
MO	15	0.03	39.18
MO	10	0.05	70.80
MO	10	0.02	45.37

جدول ۳: خلاصه‌ای از عملکرد فوتوکاتالیزوری اکسیدهای مختلط برپایه فلزات قلیایی خاکی و منگنز برای تخریب آلاینده‌ها.

Table 3. Summary of photocatalytic performance of mixed oxides based on alkaline earth metals and Mn for pollutant degradation.

Ref.	Degradation (%)	pollutant	Synthesis method	Photocatalyst
(21)	71	Chlorobenzene	Hydrothermal	SrMnO ₃
(22)	80.26, 89.35	Malachite green, Methylene blue	Ultrasound	SrMnO ₃
(20)	92.8	CH ₄	Mechanochemical	(10%)BaO-MnO _x
(23)	78	Rhodamine B	Precipitation	SrMnO ₃
(19)	99 99	Methylene blue Rhodamine B	Solid-state reaction	Ti-doped BaMnO ₃

۴- نتیجه‌گیری

ضروری است و این مقدار بهینه بیشترین بازدهی را در تخریب رنگزا خواهد داشت. تخریب کاتالیزوری نوری MO با غلظت ۱۰ ppm در حضور ۰/۳ g اکسید مختلط سنتز شده در این تحقیق به‌عنوان فوتوکاتالیست، بازده رضایت‌بخشی نشان داد و به عنوان شرایط بهینه معرفی شد.

تشکر و قدردانی

از دانشگاه کوثر بجنورد برای حمایت این پژوهش قدردانی می‌گردد.

تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

در تحقیق حاضر ساختارهای اکسید مختلط بر پایه باریم سنتز و از آنها برای حذف آلاینده‌های آلی استفاده شد. بدین منظور سه روش مختلف شامل هیدروترمال، سل-ژل و هم رسوبی انتخاب و سنتز در شرایط مختلف انجام شد. نانوساختارها و میکروساختارهای کروی از اکسید مختلط Ba-Mn-O به روش سل-ژل تهیه شدند. آزمایش‌های کاتالیزوری نوری در تابش نور مرئی برای تخریب رنگزاهای آلی به‌عنوان مدل آلاینده با بازدهی ۸۸ درصد انجام شد که نشان‌دهنده کارایی بالای اکسیدهای مختلط باریم بود. با توجه به اینکه افزایش یا کاهش بیش از حد مقدار آلاینده و کاتالیزور نوری، باعث کاهش عملکرد آنها می‌شود، بهینه‌سازی مقادیر آنها برای هر سیستمی

۵- مراجع

1. Renukadevi R, Sundaram R, Kasinathan K. Barium Oxide nanoparticles with robust catalytic, photocatalytic and humidity sensing properties. *J Nanostruct.* 2020; 10(1):167-76. <https://doi.org/10.22052/JNS.2020.01.018>.
2. Chamberland BL, Sleight AW, Weiher JF. Preparation and characterization of BaMnO₃ and SrMnO₃ polytypes. *J Solid State Chem.* 1970;1(3):506-511. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90133-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(70)90133-7).
3. Negas T, Roth RS. Phase equilibria and structural relations in the system BaMnO_{3-x}. *J Solid State Chem.* 1971;3(3):323-39. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(71\)90068-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(71)90068-5).
4. Qin S, Chin Y-Y, Zhou B, Liu Z, Xubin Y, Guo J, et al. High-pressure synthesis and magnetism of the 4H - BaMnO₃ single crystal and Its 6H -type polymorph. *Inorg Chem.* 2021;60(21):16308-16315. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02155>.
5. Gholamrezaei S, Ghanbari M, Amiri O, Salavati-Niasari M, Foong LK. BaMnO₃ nanostructures: Simple ultrasonic fabrication and novel catalytic agent toward oxygen evolution of water splitting reaction. *Ultrason Sonochem.* 2020;61:104829. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104829>.
6. Sobhani A. CuMn₂O₄/Mn₂O₃ micro composites: Sol-gel synthesis in the presence of sucrose and investigation of their photocatalytic properties. *Arabian J Chem.* 2023; 16(10):105201. <https://doi.org/10.1016/j.arabjch.2023.105201>.
7. Razavi FS, Sobhani A, Amiri O, Ghiyasiyan-Arani M, Salavati-Niasari M. Green sol-gel auto-combustion synthesis, characterization and investigation of the electrochemical hydrogen storage properties of barium cobalt oxide nanocomposites with maltose. *Int J Hydrogen Energy.* 2020;45(35):17662-17670. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.273>.
8. Bayat S, Sobhani A, Salavati-Niasari M. Simple sol-gel green auto combustion synthesis by using carbohydrate sugars as a novel reducing agent, characterization, photocatalytic behavior and slow-burning property of Ni₂SiO₄ nanocomposites. *J Mater Sci: Mater Electron.* 2017;28(22):16981-16991. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7620-0>.
9. Mahdiani M, Sobhani A, Ansari F, Salavati-Niasari M. Lead hexaferrite nanostructures: green amino acid sol-gel auto-combustion synthesis, characterization and considering magnetic property. *J Mater Sci: Mater Electron.* 2017;28(23):17627-34. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7701-0>.
10. Lee AS, Choi S-S, Baek K-Y, Hwang SS. Hydrolysis kinetics of a sol-gel equilibrium yielding ladder-like polysilsesquioxanes. *Inorg Chem Commun.* 2016;73:7-11. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2016.09.004>.
11. Orooji Y, Mohassel R, Amiri O, Sobhani A, Salavati-Niasari M. Gd₂ZnMnO₆/ZnO nanocomposites: Green sol-gel auto-combustion synthesis, characterization and photocatalytic degradation of different dye pollutants in water. *J Alloys Compd.* 2020;835:155240. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155240>.
12. Livage J. Sol-gel processes. *Curr Opin Solid State Mater Sci.* 1997;2(2):132-8. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(97\)80057-5](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(97)80057-5).
13. Zinatloo-Ajabshir S, Salavati-Niasari M. Preparation of magnetically retrievable CoFe₂O₄@SiO₂@Dy₂Ce₂O₇ nanocomposites as novel photocatalyst for highly efficient degradation of organic contaminants. *Compos Part B.* 2019;174:106930. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.106930>.
14. Zinatloo-Ajabshir S, Morassaei MS, Amiri O, Salavati-Niasari M. Green synthesis of dysprosium stannate nanoparticles using Ficus carica extract as photocatalyst for the degradation of organic pollutants under visible irradiation. *Ceram Int.* 2020;46(5):6095-107. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.072>.
15. Mousavi-Kamazani M. Facile hydrothermal synthesis of

- egg-like BiVO_4 nanostructures for photocatalytic desulfurization of thiophene under visible light irradiation. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2019;30(19): 17735-40. [10.1007/s10854-019-02123-0](https://doi.org/10.1007/s10854-019-02123-0).
16. Naz F, Saeed K. Synthesis of barium oxide nanoparticles and its novel application as a catalyst for the photodegradation of malachite green dye. *Appl Water Sci*. 2022;12(6):121. <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01649-9>
 17. Zinatloo-Ajabshir S, Morassaei MS, Salavati-Niasari M. Eco-friendly synthesis of $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ -based nanostructure materials using grape juice as green fuel as photocatalyst for the degradation of erythrosine. *Compos Part B*. 2019; 167:643-653. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb. 2019. 03.045>.
 18. Rahmatolahzadeh R, Mousavi-Kamazani M, Shobeiri SA. Facile Co-precipitation-calcination Synthesis of CuCo_2O_4 Nanostructures using Novel Precursors for Degradation of Azo Dyes. *J Inorg Organomet Polym Mater*. 2017;27(1):313-22. <https://doi.org/10.1007/s 10904 - 016-0473-9>.
 19. Singh S, Maiti S, Rani S, Raj H, Bisht RS, Panigrahi SK, et al. Ti doped BaMnO_3 perovskite structure as photocatalytic agent for the degradation of noxious air and water pollutants. *SN Applied Sciences*. 2020;2(2):310. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2121-9>.
 20. Akbari E, Alavi SM, Rezaei M, Larimi A. Barium promoted manganese oxide catalysts in low-temperature methane catalytic combustion. *Int J Hydrogen Energy*. 2021;46(7):5181-96. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene. 2020.11.016>.
 21. Yu P, Shi J, Wan H, Tang Z, Yuan K, Li X, et al. Contribution of multi-metal oxides based on SrMnO_3 for the enhanced formation of Ov on chlorobenzene degradation: performance and mechanism. 2025. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-5995427/v1>
 22. Saleem A, Shahzad I, Akhter P, Younas U, Ali F, Ahmad A, et al. Structural, electronic and optical properties of SrMnO_3 photocatalyst for dye degradation: Experimental and DFT study. *J Alloys Compd*. 2025;1010:176922. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176922>
 23. Ahmadi Golsefidi M, Khojasteh H, Azimi C, Abbasi A. Grafting of Ag nanoparticles on SrMnO_3 : Effect of capping agent and alkaline agent on the morphology of SrMnO_3 nanostructures for enhancing photocatalytic performance. *J Nanostruct*. 2020;10(4):825-37. <http://doi.org/10.22052/JNS.2020.04.016>.
 24. Wang LJ, Zhou Q, Liang Y, Shi H, Zhang G, Wang B, et al. Size effect and enhanced photocatalytic activity of CuO sheet-like nanostructures prepared by a room temperature solution phase chemical method. *Appl Surf Sci*. 2013;271:136-40. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc. 2013.01.148>.
 25. Ma P, Geng Q, Gao X, Yang S, Liu G. Solution combustion of spinel CuMn_2O_4 ceramic pigments for thickness sensitive spectrally selective (TSSS) paint coatings. *Ceram Int*. 2016;42(10):11966-73. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.122>.
 26. Ullah I, Khan I, Shoaib M, Rooh G, Thanyaphirak W, Angnanon A, et al. X-ray imaging and illumination materials from Gd^{3+} - Sm^{3+} co-doped in telluroborate scintillating glass. *Radiat Phys Chem*. 2026;238:113192. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2025.113192>.
 27. Damayanti N, Prasetyoko D, Suprpto S, Tamim R, Subagyo R, Kusnawati L, et al. Pluronic P123 modified MXene as an efficient adsorbent for aqueous dye Removal: Optimization using CCD-RSM. *J Industrial Eng Chem*. 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2025.07. 022>.
 28. Rubesh Ashok Kumar S, Vasvini Mary D, Suganya Josephine GA. Incorporation of WCe oxides on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx/gC}_3\text{N}_4$ bi-layers: An efficient photocatalyst under visible/sunlight irradiation. *FlatChem*. 2025;53: 100920. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2025.100920>.
 29. Meena PL, Surela AK, Chhachhia LK, Kumar N. Dye sensitized photoactivation of $\text{ZnO/Zn}(\text{NCN})$ nanocomposites obtained via solvent free mechanochemical process and their photocatalytic application. *Ceram Int*. 2025;51(4):4891-903. <https://doi.org/10. 1016/j.ceramint. 2024.11.462>
 30. Toygun Ş, Köneçoğlu G, Kalpaklı Y. General principles of sol-gel. *Sigma J Eng Natural Sci*. 2013;31(4):456-76.

How to cite this article:

Sobhani A, Rouhani E. Ba-Mn-O nanocomposites: Sol-gel synthesis, characterization, and investigation of the photocatalytic applications. *J Color Sci Tech*. 2025;19(2):113-127. <https://doi.org/10.30509/jcst.2025.167598.1266>. [In Persian].