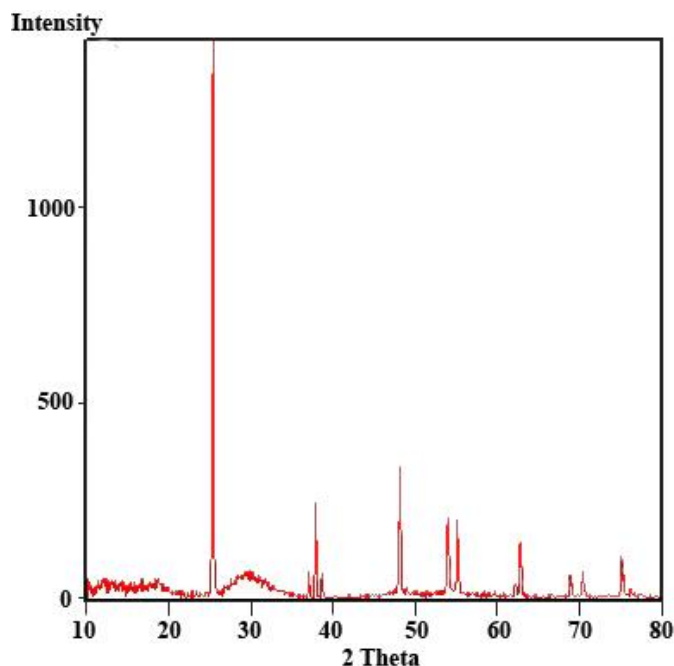


داده‌های تکمیلی

۱. تحلیل پراش پرتوی ایکس (XRD)

الگوی پراش پرتوی ایکس (شکل S1) مربوط به ذرات TiO_2 در کاتالیست $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ نشان‌دهنده حضور پیک‌های مشخصی است که ویژگی فاز آنتاز را تأیید می‌کنند. فاز آنتاز دارای ساختار بلوری چهاروجهی بوده و الگوی XRD حاصل وجود آن را به‌وضوح نشان می‌دهد.



شکل S1: الگوی XRD کاتالیست $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$.

Figure S1: XRD pattern of the $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ catalyst.

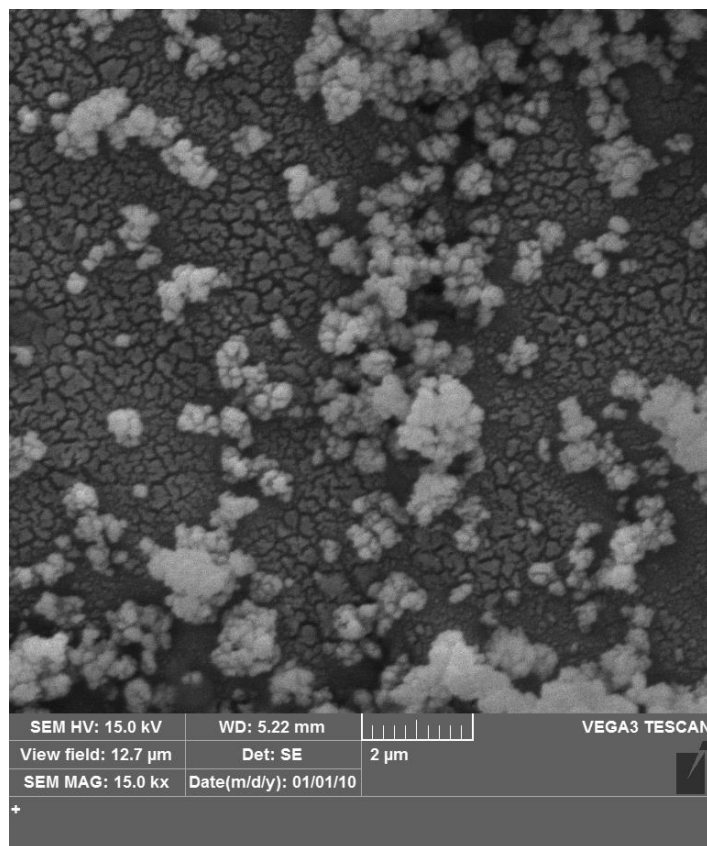
پیک شاخص در زاویه 25.27° متناظر با صفحه‌ی (۱۰۱) است که معرف حضور TiO_2 در ساختار آنتاز می‌باشد. همچنین پیک‌های مشاهده‌شده در زوایای 36.91° ، 37.77° و 38.53° به ترتیب به صفحات (۰۰۴)، (۰۱۲) و (۰۱۵) فاز آنتاز تعلق دارند. پیک 48.01° نیز مربوط به صفحه (۱۱۰) است که وجود ساختار آنتاز را مجدداً تأیید می‌کند و بیانگر ماهیت بلوری این ترکیب است. علاوه بر این، پیک‌های مشاهده‌شده در نواحی 48.85° ، 55.04° ، 62.07° و 62.65° به ترتیب به صفحات (۱۱۱)، (۲۰۴)، (۱۱۶) و (۰۱۸) مربوط هستند که نشانگر بازتاب‌های مرتبه بالاتر فاز آنتاز بوده و بیانگر بلورینگی مناسب و یکنواختی ساختاری نمونه می‌باشند. اندازه میانگین بلورک‌ها از پیک اصلی آنتاز (۱۰۱) در زاویه 25.37° با استفاده از معادله شرر محاسبه گردید.

در میان فازهای موجود، CeO_2 اغلب به‌عنوان فاز غالب در ترکیب MnCeO_x شناسایی می‌شود که دارای ساختار مکعبی نوع فلوئوریت بوده و پیک‌های مشخصه آن در زوایای تقریبی 28.56° (۱۱۱)، 33.13° (۲۰۰)، 47.49° (۲۲۰)، 56.34° (۳۱۱)، 69.40° (۲۲۲) و 78.23° (۴۰۰) مشاهده می‌شود. همچنین حضور MnO_2 با ساختار مونوکلینیک نیز قابل انتظار است که معمولاً پیک‌های مشخصی در زوایای 24.12° (۰۰۱)، 32.57° (۱۰۰)، 36.92° (۱۱۰)، 54.43° (۱۰۱) و 66.35° (۲۰۰) دارد.

به‌طور کلی، نتایج XRD نشان‌دهنده تشکیل ترکیب نانو ساختاری $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ با حفظ فاز آنتاز به‌عنوان فاز اصلی و توزیع یکنواخت اجزای Mn و Ce بر روی سطح TiO_2 است که برای بهبود خواص نوری و فتوکاتالیستی این ماده نقش کلیدی دارد (۸).

۲. میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FESEM)

تصویر SEM اطلاعات ارزشمندی درباره ویژگی‌های فیزیکی کاتالیزور ارائه می‌دهد (شکل S2). ذرات TiO_2 عمدتاً کوچک، به شکل تقریباً کروی و کمی کشیده هستند. افزودن منگنز و سریم باعث تغییرات جزئی در شکل ذرات و ایجاد ناهمواری سطحی بیشتر می‌شود. تجمع ذرات بسیار کم است که نشان‌دهنده پراکندگی مناسب MnCeO_x روی ماتریس TiO_2 می‌باشد. این ویژگی‌های مورفولوژیکی با افزایش سطح موثر و تعداد سایت‌های فعال، عملکرد فتوکاتالیستی در تجزیه رنگ‌ها را بهبود می‌بخشند (A).



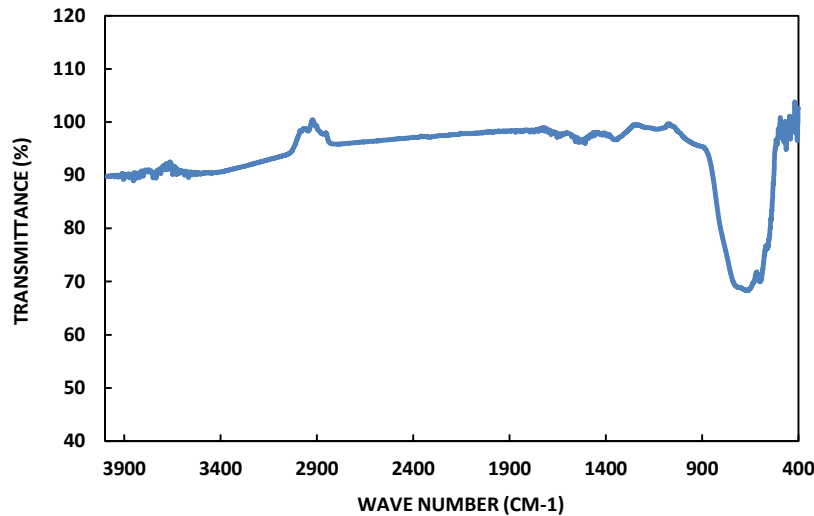
شکل S2: تصویر SEM کاتالیست $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$.

Figure S2: SEM image of the $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ catalyst.

۳. طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)

FT-IR برای شناسایی حضور گروه‌های عاملی مشخص مانند OH - و Mn-O ضروری است، زیرا این گروه‌ها نقش مهمی در درک تعاملات شیمیایی در کاتالیزور دارند. طیف (شکل S3) یک قله در حدود 462 cm^{-1} نشان می‌دهند که مشخصه TiO_2 است. باند جذب روتایل TiO_2 در 648 cm^{-1} مشاهده می‌شود. قله‌ای در حوالی 651 cm^{-1} مربوط به کشش Mn-O است و تشکیل پیوندهای Mn-O در کاتالیست تهیه شده را تأیید می‌کند. وجود این قله نشان‌دهنده جایگذاری موفق منگنز در ماتریس TiO_2 است، هرچند به نظر می‌رسد که این قله با قله روتایل TiO_2 همپوشانی دارد.

قله در 1364 cm^{-1} در طیف FT-IR کاتالیزور $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ احتمالاً ناشی از حضور یون‌های کربنات (CO_3^{2-}) یا نیترات (NO_3^-) است، با توجه به محدوده‌های فرکانسی معمول این گروه‌ها در طیف‌سنجی مادون قرمز. همچنین قله‌های دیگر مانند گروه‌های OH در حدود 3450 cm^{-1} نیز در طیف این کاتالیزور قابل مشاهده است.



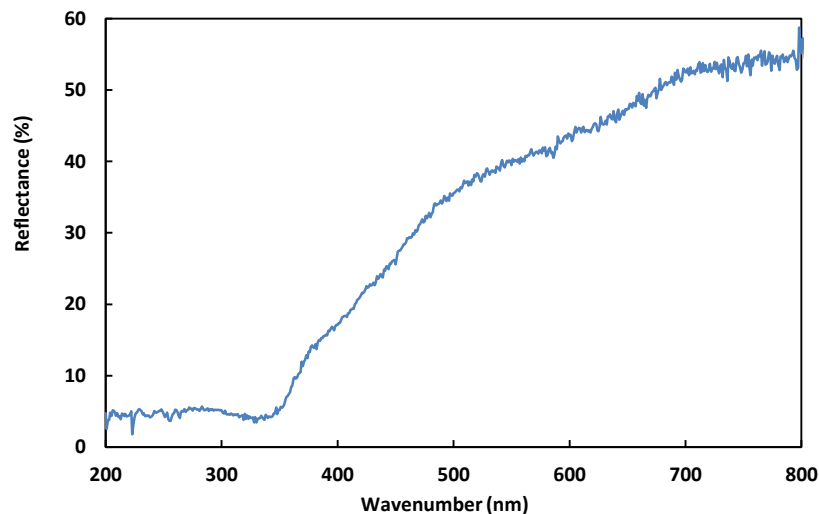
شکل S3: نمودار FT-IR کاتالیست سنتز شده.

Figure S3: FT-IR spectrum of the synthesized catalyst.

علاوه بر این، FT-IR نشان می‌دهد که قله حدود 651 cm^{-1} در کاتالیست $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ تغییرات کمی دارد، که قابل توجه است. این مشاهده نشان می‌دهد که با وجود تغییرات در ترکیب فتوکاتالیزور، محیط محلی یون‌های منگنز و سریم نسبتاً پایدار باقی می‌ماند (۸).

۴. طیف‌سنجی بازتاب پراکنده فرابنفش-مرئی (UV-Vis/DRS)

شکل S4 طیف UV-Vis/DRS کاتالیزور سنتز شده را نشان می‌دهد. در محدوده نور فرابنفش، باندهای جذبی قابل توجهی در حدود 280 nm (قله‌ای ضعیف و پهن) و در حدود 350 nm (قله‌ای قوی‌تر) مشاهده می‌شوند که بیانگر انتقال بار از اکسیژن سطحی به عناصر فلزی هستند. طیف DRS جذب نور را بر حسب طول‌موج نشان می‌دهد. نقطه آغاز جذب، جایی که ماده شروع به جذب قابل توجه نور می‌کند، با انرژی گاف نواری نیمه‌رسانا مطابقت دارد. در مواد مبتنی بر TiO_2 ، این ناحیه معمولاً در محدوده فرابنفش قرار دارد، زیرا TiO_2 دارای گاف نواری نسبتاً وسیعی (حدود 3.2 الکترون‌ولت) است.



شکل S4: نمودار UV-Vis کاتالیست سنتز شده.

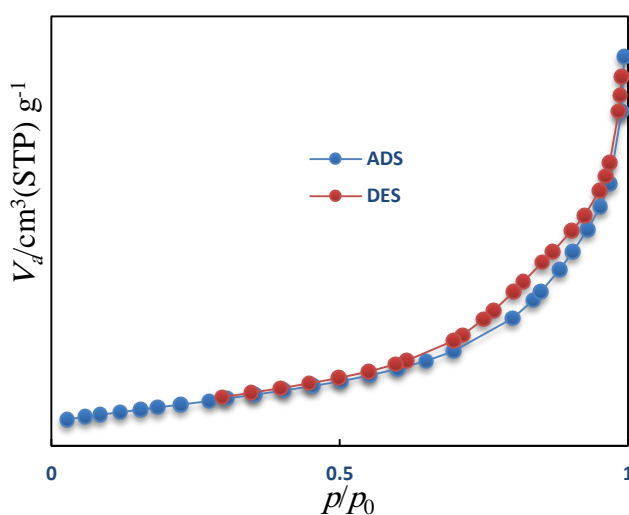
Figure S4: UV-Vis spectrum of the synthesized catalyst.

بر اساس تحلیل طیف‌های بازتاب پراکنده، گاف نواری اپتیکی $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ تعیین شد و مقادیر $3/26$ الکترون‌ولت به‌دست آمد (۸).

۵. ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن

شکل S5، نمودار BET را نشان می‌دهد. روش BET یکی از پرکاربردترین روش‌ها برای تعیین سطح ویژه مواد جامد از طریق جذب فیزیکی مولکول‌های گاز است. بر اساس این شکل کاتالیزور سنتز شده دارای رفتار متداول مواد مزوحفره است که مطابق با طبقه‌بندی IUPAC، به حلقه هیستریزس نوع IV مربوط می‌شود و نشان‌دهنده وجود حفره‌هایی با قطر بین ۲ تا ۵۰ نانومتر است.

منحنی توزیع اندازه حفرات حاصل از جذب و واجذب در روش BJH برای کاتالیزور (MCT-0.1 شکل ۵ b) ساختاری عمدتاً مزوحفره‌ای را نشان می‌دهد که قله اصلی آن در محدوده ۴,۰ تا ۶,۰ نانومتر قرار دارد؛ این بازه دقیقاً در ناحیه مزوحفره‌ها (۲-۵۰ نانومتر) واقع است. وجود قله‌ای تیز و پر قدرت بیانگر توزیع باریک اندازه حفرات و یکنواختی ساختار متخلخل ایجاد شده در فرایند سنتز است. همچنین، عدم مشاهده قله قابل توجه در ناحیه ماکرو حفره‌ها (بیش از ۵۰ نانومتر) تأیید می‌کند که ساختار ماده عمدتاً مزوحفره‌ای است و تنها سهم اندکی از ماکرو حفره‌ها وجود دارد.



شکل S5: ایزوترم BET کاتالیست سنتز شده.

Figure S5: BET isotherm of the synthesized catalyst.

نتایج روش BJH با یافته‌های BET نیز سازگاری دارد؛ به‌گونه‌ای که قطر میانگین حفرات برابر با ۱۴,۷۴۸ نانومتر به‌دست آمده است که مؤید ماهیت مزوحفره‌ای نمونه است. ترکیب حجم بالای حفرات ($0,252 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) و ساختار مزوحفره‌ای منظم سبب افزایش دسترسی سطحی و بهبود نفوذ مولکول‌های واکنش‌دهنده در طول واکنش‌های کاتالیستی می‌شود. بر اساس منحنی هیستریزس نوع IV، می‌توان نتیجه گرفت که کاتالیزورهای تهیه شده عمدتاً دارای حفرات استوانه‌ای مزوحفره‌ای هستند که نقش مهمی در بهبود کارایی فتوکاتالیستی از طریق تسهیل نفوذ مولکول‌ها دارند (۸).

جدول S1: میانگین درصد رنگزدایی، انحراف معیار و درصد خطا برای رنگزاهای مختلف در pHهای متفاوت، غلظت ۱۰ و ۰٫۲۵ گرم کاتالیست (محاسبه شده بر اساس سه تکرار مستقل آزمایش).

Table S1: Average decolorization efficiency along with standard deviation (SD) and percentage error for different dyes at various pH conditions, 10 ppm concentration and 0.25 g catalyst (calculated from three independent experimental runs).

t (min)	MR (%)	SD (±)	خطا%	MB (%)	SD (±)	خطا%	RhB (%)	SD (±)	خطا%	MG (%)	SD (±)	خطا%
	pH=3											
5	4.17	0.30	7.2	17.75	1.07	6.0	2.46	0.20	8.1	1.87	0.16	8.5
10	17.71	0.89	5.0	37.87	1.52	4.0	5.26	0.32	6.1	4.54	0.30	6.6
15	18.75	0.94	5.0	37.87	1.52	4.0	6.67	0.40	6.0	5.48	0.36	6.6
20	20.83	1.04	5.0	51.48	2.06	4.0	13.68	0.82	6.0	17.63	0.88	5.0
25	28.13	1.13	4.0	62.13	2.48	4.0	23.51	1.18	5.0	19.29	0.96	5.0
30	30.21	1.21	4.0	63.31	2.53	4.0	41.40	1.66	4.0	22.93	1.15	5.0
35	33.33	1.33	4.0	85.80	1.72	2.0	47.02	1.41	3.0	40.77	1.63	4.0
	pH=7											
5	9.62	0.67	7.0	15.77	1.34	5.0	1.00	0.09	9.0	20.75	1.04	5.0
10	12.51	0.75	6.0	27.56	1.38	5.0	5.22	0.37	7.0	34.65	1.39	4.0
15	14.17	0.71	5.0	28.35	1.13	4.0	5.47	0.38	7.0	36.72	1.47	4.0
20	16.34	0.82	5.0	32.28	1.29	4.0	6.47	0.45	7.0	38.59	1.54	4.0
25	26.89	1.07	4.0	40.16	1.61	4.0	10.20	0.61	6.0	63.69	2.55	4.0
30	28.44	1.14	4.0	40.94	1.64	4.0	10.45	0.63	6.0	65.56	2.62	4.0
35	35.26	1.41	4.0	75.59	1.89	2.5	14.43	0.87	6.0	81.74	1.64	2.0
	pH=11											
5	5.57	0.39	7.0	1.28	0.12	9.0	8.84	0.53	6.0	2.11	0.19	9.0
10	5.90	0.41	7.0	2.56	0.18	7.0	9.67	0.58	6.0	5.26	0.37	7.0
15	8.52	0.51	6.0	23.08	1.15	5.0	10.77	0.65	6.0	11.58	0.69	6.0
20	9.18	0.55	6.0	34.62	1.39	4.0	11.60	0.70	6.0	15.79	0.79	5.0
25	13.11	0.66	5.0	37.18	1.49	4.0	14.92	0.90	6.0	27.37	1.37	5.0
30	13.11	0.66	5.0	56.41	1.69	3.0	16.30	0.98	6.0	32.63	1.31	4.0
35	19.34	0.97	5.0	88.46	1.77	2.0	24.86	1.24	5.0	34.74	1.39	4.0

جدول S2: تغییر جذب رنگ‌ها در غیاب فتوکاتالیست $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ در pHهای مختلف (مقادیر در زمان صفر نشان‌دهنده جذب رنگ‌ها در شرایط تاریکی هستند).

Table S2: Changes in dye absorbance in the absence of $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$ photocatalyst at different pH values (values at time zero represent dye absorbance in the dark)

t (min)	MR	MB	RhB	MG
	pH = 3			
0	0.096	0.169	0.285	2.774
5	0.095	0.167	0.283	2.770
10	0.094	0.165	0.282	2.768
15	0.094	0.164	0.281	2.767
20	0.093	0.162	0.280	2.765
25	0.093	0.161	0.279	2.763
30	0.092	0.160	0.278	2.762
35	0.092	0.159	0.277	2.760
	pH = 7			
0	0.967	0.127	0.402	0.482
5	0.966	0.126	0.401	0.480
10	0.965	0.125	0.401	0.479
15	0.964	0.124	0.400	0.478
20	0.963	0.123	0.400	0.477
25	0.962	0.122	0.399	0.476
30	0.961	0.121	0.399	0.475
35	0.960	0.120	0.398	0.474
	pH = 11			
0	0.305	0.078	0.362	0.095
5	0.304	0.078	0.361	0.094
10	0.303	0.077	0.361	0.094
15	0.303	0.077	0.360	0.093
20	0.302	0.076	0.360	0.093
25	0.302	0.076	0.359	0.092
30	0.301	0.075	0.359	0.092
35	0.301	0.075	0.358	0.091

جدول S3: بازده فتوکاتالیستی رنگراها در سه غلظت و سه pH مختلف در زمان‌های مختلف.

Table S3: Photocatalytic degradation efficiency of dyes at three concentrations and three pH values over different reaction times.

t (min)	MR	MB	RhB	MG	MR	MB	RhB	MG	MR	MB	RhB	MG
	pH = 3											
	5 ppm				10 ppm				15 ppm			
5	5.01	20.40	3.00	2.30	4.17	17.75	2.46	1.87	3.51	15.07	2.13	1.47
10	21.00	43.51	6.14	5.21	17.71	37.87	5.26	4.54	15.02	32.12	4.62	3.91
15	22.12	43.53	7.51	6.53	18.75	37.87	6.67	5.48	17.11	34.34	6.28	5.34
20	24.31	59.02	16.32	20.41	20.83	51.48	13.68	17.63	19.41	46.05	12.41	14.76
25	32.03	71.03	27.22	22.24	28.13	62.13	23.51	19.29	25.33	55.22	21.35	16.82
30	35.11	72.11	47.15	26.05	30.21	63.31	41.40	22.93	27.14	56.04	36.74	20.56
35	38.24	92.03	53.04	45.13	33.33	85.80	47.02	40.77	30.00	75.22	42.18	35.67
	pH = 7											
	5 ppm				10 ppm				15 ppm			
5	11.24	30.18	1.37	22.84	9.62	15.77	1.00	20.75	8.50	23.00	0.81	18.12
10	14.63	31.42	5.86	38.27	12.51	27.56	5.22	34.65	11.21	24.35	4.52	30.28
15	16.41	32.15	6.58	39.73	14.17	28.35	5.47	36.72	13.14	25.23	5.01	32.17
20	18.79	36.34	7.68	42.56	16.34	32.28	6.47	38.59	15.09	29.11	6.02	35.08
25	30.52	45.87	12.36	69.41	26.89	40.16	10.20	63.69	23.07	36.19	9.03	55.12
30	32.18	47.29	12.74	72.63	28.44	40.94	10.45	65.56	25.08	37.21	9.54	58.11
35	40.66	84.58	17.42	89.77	35.26	75.59	14.43	81.74	30.15	68.27	12.09	72.18
	pH = 11											
	5 ppm				10 ppm				15 ppm			
5	6.51	1.53	10.12	2.54	5.57	1.28	8.84	2.11	5.01	1.02	7.52	1.81
10	6.82	3.07	11.04	6.08	5.90	2.56	9.67	5.26	5.03	2.05	8.53	4.52
15	10.05	27.13	12.51	13.07	8.52	23.08	10.77	11.58	7.52	20.11	9.53	10.07
20	11.09	40.22	13.57	18.11	9.18	34.62	11.60	15.79	8.03	30.12	10.05	14.08
25	15.11	42.18	17.08	30.04	13.11	37.18	14.92	27.37	12.05	33.14	13.08	24.06
30	15.09	62.07	18.52	36.11	13.11	56.41	16.30	32.63	12.07	50.09	14.03	29.15
35	22.14	95.06	28.03	38.16	19.34	88.46	24.86	34.74	17.08	78.11	22.06	31.04

جدول S4: اثر مقدار کاتالیست بر بازده فتوکاتالیستی رنگزدایی چهار رنگزا در سه pH و زمان‌های مختلف.

Table S4: Effect of catalyst amount on photocatalytic degradation efficiency of four dyes at three pH values and different reaction times

t (min)/m _{catal}	MR			MB			RhB			MG		
	0.15g	0.25g	0.35g	0.15g	0.25g	0.35g	0.15g	0.25g	0.35g	0.15g	0.25g	0.35g
	pH = 3											
5	3.33	4.17	4.12	14.20	17.75	17.43	1.97	2.46	2.43	1.50	1.87	1.84
10	14.17	17.71	17.22	30.30	37.87	37.30	4.21	5.26	5.12	3.63	4.54	4.45
15	15.94	18.75	18.37	30.30	37.87	37.30	5.34	6.67	6.53	4.38	5.48	5.34
20	16.66	20.83	20.41	42.14	51.48	50.95	11.01	13.68	13.31	14.10	17.63	17.20
25	22.50	28.13	27.29	49.70	62.13	61.20	18.80	23.51	22.74	15.43	19.29	18.71
30	24.17	30.21	29.90	50.65	63.31	62.67	33.12	41.40	40.18	18.34	22.93	22.29
35	26.66	33.33	32.99	72.94	85.80	84.94	37.61	47.02	46.16	32.61	40.77	40.36
	pH = 7											
5	7.69	9.62	9.31	20.87	15.77	26.50	0.80	1.00	0.97	16.60	20.75	20.32
10	10.01	12.51	12.13	26.05	27.56	27.19	4.18	5.22	5.10	28.12	34.65	33.98
15	11.33	14.17	13.73	26.17	28.35	27.94	4.37	5.47	5.34	30.53	36.72	36.17
20	13.87	16.34	15.89	30.58	32.28	31.88	5.17	6.47	6.34	32.71	38.59	38.00
25	22.81	26.89	26.14	39.33	40.16	39.76	8.16	10.20	10.06	55.09	63.69	62.84
30	24.99	28.44	27.99	40.00	40.94	40.53	8.96	10.45	10.30	57.25	65.56	64.90
35	31.52	35.26	34.81	66.78	75.59	74.84	12.88	14.43	14.28	72.52	81.74	80.92
	pH = 11											
5	4.46	5.57	5.40	1.02	1.28	1.25	7.76	8.84	8.64	1.69	2.11	2.05
10	4.72	5.90	5.72	2.05	2.56	2.49	8.68	9.67	9.44	4.39	5.26	5.14
15	6.84	8.52	8.32	5.85	23.08	22.61	9.99	10.77	10.51	8.67	11.58	11.32
20	7.34	9.18	8.97	29.69	34.62	33.87	10.64	11.60	11.33	13.87	15.79	15.44
25	10.49	13.11	12.83	31.94	37.18	36.46	12.44	14.92	14.63	23.76	27.37	26.83
30	10.49	13.11	12.83	47.87	56.41	55.34	13.31	16.30	15.96	31.63	32.63	32.00
35	15.05	19.34	18.95	85.55	88.46	87.57	20.27	24.86	24.61	33.69	34.74	34.00

جدول S5: بازده رنگ‌زدایی متیلن بلو در شرایط بهینه طی پنج چرخه استفاده مجدد فتوکاتالیست $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$.

Table S5: Photocatalytic decolorization efficiency of methylene blue under optimal conditions over five reuse cycles of $\text{MnCeO}_x/\text{TiO}_2$.

t (min)	چرخه ۱ (%)	چرخه ۲ (%)	چرخه ۳ (%)	چرخه ۴ (%)	چرخه ۵ (%)
5	17.75	17.18	16.65	16.15	15.67
10	37.87	36.73	35.64	34.57	33.53
15	37.87	36.73	35.64	34.57	33.53
20	51.48	49.93	48.44	46.99	45.59
25	62.13	60.25	58.45	56.69	54.99
30	63.31	61.41	59.57	57.78	56.04
35	85.80	83.13	80.58	78.16	75.84