

مقایسه روش‌های مختلف سنتز جهت دستیابی به اکسید روی دوپ‌شده با منیزیم و بررسی اثر آن بر تخریب فوتوکاتالیستی ماده رنگزای مستقیم قرمز ۲۳

نوع مقاله: علمی پژوهشی

نرگس یوسفی لیمائی^{۱*}، نیاز محمد محمودی^۱، مهدی قهاری^۲، امیرمسعود اعرابی^۳

^۱ گروه پژوهشی محیط زیست و رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران

^۲ گروه پژوهشی نانو فناوری مواد، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران

^۳ گروه پژوهشی رنگ‌های سرامیکی و لعاب، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران

* yousefi-n@icrc.ac.ir

چکیده:

در این تحقیق، تخریب فوتوکاتالیستی مواد رنگزای آلی توسط اکسید روی دوپ شده با منیزیم مورد مطالعه واقع شد. بدین منظور، اکسید روی دوپ شده با منیزیم به سه روش هم‌رسوبی، هیدروترمال و احتراقی تهیه شدند و توسط آنالیزهایی همچون میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش پرتو ایکس، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوری و طیف‌سنجی فرابنفش- مرئی تعیین ساختار گردیدند. پس از آن، از نمونه‌های تهیه شده به عنوان فوتوکاتالیست در رنگزایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ استفاده گردید و اثر فاکتورهای موثر بر فرایند رنگزایی همچون مقدار فوتوکاتالیست، زمان، pH و غلظت ماده رنگزا به عنوان فاکتورهای اساسی موثر بر فرایند تخریب فوتوکاتالیستی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصله نشان دادند که نانو ذره سنتز شده به روش احتراقی به مقدار 0.08 g ، مناسب‌ترین فوتوکاتالیست جهت حذف 500 mL از رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ با غلظت 20 mg L^{-1} پس از 90 min در $\text{pH } 9$ با درصد رنگزدای $99/22\%$ می‌باشد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۸ شهریور ۱۴۰۰

پذیرش: ۲۴ اسفند ۱۴۰۰

صفحه ۶۶ تا صفحه ۸۵

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

فوتوکاتالیست، اکسید روی
دوپ‌شده با منیزیم، رنگزای
مستقیم قرمز ۲۳، روش
احتراقی.

20.1001.1.2322352.1400.10.0.23.6

:DOR

۱- مقدمه

در کاربردهای زیست‌محیطی تحقیق و معرفی شده‌اند [۱]. از

در سال‌های اخیر، فوتوکاتالیست‌های متعددی برای استفاده این میان، اکسید روی، که یک نیمه‌هادی با



گاف نوار^۱ پهن (بیش از ۳ eV) است، به دلیل نسبت سطح به حجم بالای آن، به طور گسترده‌ای مورد تحقیق قرار گرفته است که علت آن خواص ذاتی و پتانسیل آن برای کاربرد در بسیاری از زمینه‌ها همچون حسگرها [۲]، کاتالیست [۳]، LED [۴]، سلول‌های خورشیدی [۵] و غیره است. ساختار بلوری اکسید روی شامل ساختار ورتزیت، بلند روی و ساختار سنگ نمکی می‌باشد. در شرایط محیطی، ساختار ورتزیت از نظر ترمودینامیکی پایدارترین حالت را داراست و اکسید روی با ساختار بلند روی فقط با رشد بر روی زیرآیند مکعبی پایدار می‌باشد. همچنین، ساختار سنگ نمکی در فشار نسبتاً بالا حاصل می‌شود [۶].

امکان کنترل گاف نوار و اثر خواص فیزیکی، شیمیایی و الکترونیکی توسط ایجاد تغییر در ساختار الکترونیکی مواد، انگیزه‌ای قدرتمند جهت مطالعه این نانوساختار ایجاد می‌نماید [۷، ۸]. یکی از راه‌های کنترل گاف نوار، استفاده از یون‌های دوپ شده در ساختار است. دوپ به مفهوم قرارگیری یون‌ها در موقعیت‌های بین‌نشین یا جانشین ساختاری است تا بتواند بر ترازهای الکترونی و پیرو آن بر گاف نوار تاثیرگذار باشد. البته دوپنت‌ها بر دیگر خواص نیز موثر هستند. در میان دوپنت‌های گوناگون، منیزیم به دلیل شعاع ($Zn^{2+} = 0.06 \text{ \AA}$ و $Mg^{2+} = 0.57 \text{ \AA}$) و لایه الکترونی مشابه با روی، به آسانی در شبکه اکسید روی دوپ می‌شود [۹]. همچنین، دوپ منیزیم در اکسید روی سبب افزایش گاف نوار و از بین رفتن ضریب جذب می‌گردد که برای کاربرد در ناحیه غیرمرئی ضروری است [۱۰، ۱۱]. با تغییر مقدار منیزیم، می‌توان گاف نوار را برای $Zn_{1-x}Mg_xO$ با ساختار ورتزیت و

مکعبی بین ۳/۳ eV تا ۷/۸ تنظیم نمود [۱۲، ۱۳]. دیاگرام فاز $Mg:ZnO$ حلالیت منیزیم در اکسید روی با ساختار ورتزیت را فقط تا حدود ۴٪ پیش‌بینی می‌کند در حالیکه تا حدود ۴۰٪ از روی می‌تواند در ساختار مکعبی اکسید منیزیم مشارکت نماید [۱۴]. محدودیت در حلالیت منیزیم در اکسید روی به شدت به روش‌های رسوب‌دهی و شرایط تجمع بستگی دارد. اوهوتومو و همکاران [۱۵] یافتند که فیلم $Zn_{1-x}Mg_xO$ که توسط تکنیک PLD دیپوزیت شده است با غلظت معادل ۳۳٪ منیزیم از نظر ترمودینامیکی پایدار بوده و در یک فاز باقی ماند. همچنین نانوساختار $Zn_{0.75}Mg_{0.25}O$ توسط لی و همکاران از طریق روش محلول تهیه گردید [۱۶]. جانشینی Mg^{2+} در Zn^{2+} ممکن است سبب کاهش پارامترهای شبکه اکسید روی گردد. مشارکت Mg^{2+} در اکسید روی، اساساً از طریق تشکیل محلول‌های جامد جایگزین شده است [۱۷]. روش‌های گوناگونی برای سنتز و دوپ نمودن منیزیم در ساختار اکسید روی مورد مطالعه قرار گرفته است که از آن‌ها می‌توان روش هم‌رسوبی، هیدروترمال و احتراقی را نام برد. روش هم‌رسوبی جزء روش‌های سنتز از پایین به بالا است که در این روش واکنش بین محلول‌های آبی آنیون‌ها (یون‌هایی با بار منفی) و کاتیون‌ها (یون‌هایی با بار مثبت) منجر به تشکیل ترکیبات غیرحل‌شونده در آب می‌گردد [۱۸-۲۱]. سنتز هیدروترمال شامل یک واکنش ناهمگن در حلال آبی در دماهایی بالاتر از دمای بحرانی یا به عبارتی در دماهایی بالاتر از 100°C و در فشارهایی بالاتر از یک اتمسفر می‌باشد. برای سنتز به این روش از اتوکلاو استفاده می‌شود و واکنش‌دهنده‌ها پیش از وارد شدن در اتوکلاو، در داخل

^۱ Band gap

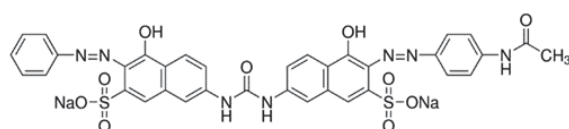


روش هیدروترمال برای ذرات مکعبی در نظر گرفته شد و پس از تعیین ساختار، از آن‌ها برای رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ استفاده شد و فاکتورهای مختلف از جمله مقدار کاتالیز، زمان، pH و غلظت ماده رنگزا برای حصول بیش‌ترین میزان رنگزدایی، مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

نیتрат روی $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ مورد استفاده، از شرکت Analytical Rasayan و استات روی خالص $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ از شرکت CDH و پلی‌وینیل‌پیرولیدین (جرم مولکولی ۳۰۰۰) از درجه آزمایشگاهی بوده و از شرکت مرک تهیه شد. سایر مواد شیمیایی به کار رفته در این مطالعه از شرکت‌های مواد شیمیایی مرک و سیگما تهیه شده و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. برای تعیین میزان جذب رنگزا از طیف‌سنجی مرئی- ماوراء بنفش (UV-Vis, Perkin Elmer Lambda 25)، استفاده شد. برای تعیین ساختار ترکیبات سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, LEO 1455VP) و آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (Perkin-Elmer SPECTRUM ONE) استفاده شد. به منظور انجام آنالیز پراش اشعه ایکس، از XRD, Philips PW 1730) استفاده گردید. همچنین، از لامپ UV، ۹ W، فیلیپس در کلیه اندازه‌گیری‌ها استفاده شد. ساختار رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- ساختار رنگزای مستقیم قرمز ۲۳

حلال در دو ظرف جداگانه با غلظت خاصی که وابسته به ضرایب استوکیومتری واکنش مد نظر است، کاملاً حل می‌شوند [۲۲-۲۴]. سنتز احتراقی از روش‌های سنتز پایین به بالا می‌باشد که در آن احتراق توسط یک نمک فلزی، که معمولاً نیترات فلزات بوده و خود نقش اکسیدکننده دارد و یک سوخت همچون سیتریک‌اسید، گلايسين و يا گلوکز صورت می‌گیرد. این ترکیبات به آرامی حرارت داده می‌شوند تا واکنش احتراق صورت گیرد. جهت تامین انرژی گرمایی برای آغاز واکنش می‌توان از کوره، هیتر، امواج ماکروویو، شعله یا جرقه الکتریکی استفاده نمود. احتراق انجام شده جلوی رشد دانه‌ها را می‌گیرد و اندازه ذرات تولیدی به دمای واکنش که توسط نسبت سوخت به اکسیدکننده تنظیم می‌شود بستگی دارد. اکسید روی تولید شده به این روش ساختاری متخلخل داشته و اندازه ذرات در آن در حدود ۵۰ نانومتر است [۱۳، ۲۵، ۲۶]. هدف از این تحقیق، مقایسه سه روش سنتز اکسید روی دوپ شده با منیزیم و مطالعه و بررسی آن‌ها از نظر ساختاری و همچنین، بررسی و مقایسه عملکرد آن‌ها به منظور تعیین روند رنگزدایی توسط فوتوکاتالیزهای مختلف سنتز شده می‌باشد. لذا، بدین منظور، سنتز اکسید روی دوپ شده با منیزیم به سه روش هم‌رسوبی، هیدروترمال و احتراقی انجام شد و سه محصول با مورفولوژی‌های مختلف تهیه گردید. در این تحقیق، به منظور مطالعه امکان دوپ شدن اکسید منیزیم در ساختار اکسید روی از پیش‌ماده نیترات منیزیم استفاده شد، تا ضمن بررسی امکان دوپ شدن، ساختار نهایی کامپوزیت تشکیل شده مورد مطالعه قرار گیرد. بدین منظور مناسب‌ترین روش سنتز جهت حصول مورفولوژی‌های مورد نظر انتخاب گردید. روش‌های احتراقی و هم‌رسوبی برای نانوذره کروی و



۲-۲- آزمایشات و روش‌ها

برای تهیه اکسید روی دوپ شده با منیزیم، از پیش‌ماده نیترات منیزیم استفاده شد. در هر سه روش سنتز، به نسبت ۱۰ درصد وزنی پیش‌ماده مربوط به روی، از نیترات منیزیم استفاده گردید.

۲-۲-۱- روش هم‌رسوبی

در این روش ۱۰ g نیترات روی $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، ۳ g نیترات منیزیم $Mg(NO_3)_2$ و ۲ g از پلی‌وینیل‌پیرولیدون به ۳۰۰ mL آب مقطر افزوده شد. سپس، محلول هیدروکسید سدیم ۱ M به عنوان عامل تنظیم‌کننده شرایط فوق‌اشباع به طور قطره قطره اضافه گردید تا pH به ۸/۵-۹ برسد. در این مرحله رسوب‌دهی به دلیل توالی مراحل جوانه‌زنی، رشد و درشت شدن اتفاق افتاد و محصول پس از رسوب‌گیری و شستشو در آون در دمای $70^\circ C$ خشک شدند. پس از آن به جهت حذف آب اضافی و تبلور ساختاری، در کوره در دمای $400^\circ C$ به مدت ۲ ساعت عملیات حرارتی انجام شد. در دمای مذکور مواد آلی همچون پلی‌وینیل‌پیرولیدون می‌سوزد و اکسید می‌شود. لازم به ذکر است که دمای بالاتر از دمای فوق سبب رشد ذرات به دلیل ایجاد نیروی محرکه لازم برای نفوذ و مهاجرت اتم‌ها به موقعیت‌های گلویی ذرات می‌شود. مطابق تئوری لامر [۲۷، ۲۸] افزودن تدریجی عامل قلیا می‌تواند محدوده هم‌پوشانی جوانه‌زنی و رشد را به حداقل برساند. این عمل سبب ایجاد جوانه‌های بیش‌تر می‌گردد. همچنین به دلیل همگنی بالاتر غلظت یون‌های فلزی در محلول، رشد کنترل‌شده نفوذی کنترل شده‌تری را فراهم می‌آورد. توجه به این نکته حائز اهمیت است که افزودن یکباره هیدروکسید سدیم به دلیل ایجاد شیب گرادیان غلظتی بالا از محلول به

سطح جوانه‌ها، سبب افزایش سرعت رشد جوانه می‌شود. در این روش پلی‌وینیل‌پیرولیدون به عنوان بازدارنده رشد ذرات کاربرد دارد، به طوری که از سر اکسیژن به Zn^{2+} می‌چسبد و وقتی هیدروکسید سدیم اضافه می‌شود، آنیون‌های هیدروکسید دور Zn^{2+} که از یک طرف به پلی‌وینیل پیرولیدون متصلند قرار می‌گیرند و به دلیل اینکه از یک طرف به پلی‌وینیل‌پیرولیدون متصل است اجازه رشد نمی‌دهد. همچنین وجود پلیمر خطی به شکل درهم‌تنیده به دلیل ایجاد دافعه استریک در اطراف سطح ذرات، مسیر نفوذی یون فلزی به سطح را بیش‌تر می‌کند که کاهش سرعت رشد را منجر می‌شود.

۲-۲-۲- روش هیدروترمال

در این روش، ابتدا، ۱ g استات روی و ۲ g اوره $CO(NH_2)_2$ تهیه شده از شرکت مرک به ۱۰ mL آب مقطر افزوده شده و پس از حل شدن، به آن، ۰/۳ g نیترات منیزیم اضافه گردید، سپس، ۳۰ mL پلی‌اتیلن گلیکول PEG 400 به عنوان عامل فعال سطح، افزوده شد. مخلوط تهیه‌شده در اتوکلاو ریخته شده و به مدت ۴ ساعت در دمای $160^\circ C$ حرارت داده شد. پس از خروج از آن و به ترتیب رسوب‌گیری، شستشو و خشک کردن، عملیات کلسیناسیون در کوره در دمای $400^\circ C$ به مدت ۲ ساعت انجام شد.

۲-۲-۳- روش احتراقی

در این روش ۵ g نیترات روی، ۱/۵ g نیترات منیزیم به همراه ۱/۵ g گلوکز تهیه‌شده از شرکت مرک به عنوان سوخت و ۰/۱ g گلیسین همگی تهیه‌شده از شرکت مرک به عنوان سوخت، به ۲۰ mL آب مقطر افزوده شد. در این حالت pH محلول ۳/۵ می‌باشد. محلول حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در



دمای 80°C قرار داده شد تا در ابتدا آب اضافی از سیستم خارج شده و ژل تشکیل شود. در این مرحله و با ادامه فرآیند حرارت‌دهی، احتراق و تشکیل فوم سفیدرنگ انجام می‌شود که به همراه شعله و خروج دود می‌باشد.

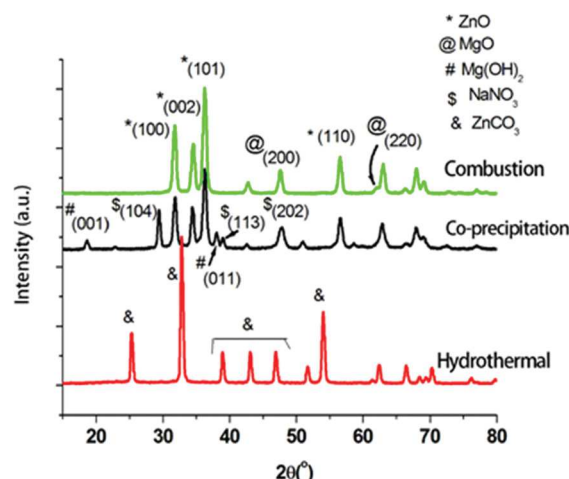
۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز و شناسایی

الگوی پراش اشعه X (XRD) اکسید روی دوپ شده با منیزیم به سه روش هم‌رسوبی، هیدروترمال و احتراقی، با یکدیگر مقایسه شدند. شکل ۲، الگوی XRD سه نمونه را نشان می‌دهد، بطوریکه، طیف‌های مربوطه، توسط نرم‌افزار X'Pert بررسی شدند. نتایج نشان داد که نمونه سنتز شده به روش هم‌رسوبی حاوی سه فاز اکسید روی، نیترات سدیم و هیدروکسید منیزیم می‌باشد که به ترتیب با کارت‌های مرجع ۰۰۵-۰۶۶۴، ۰۰۵-۱۴۷۴ و ۰۳۶-۲۴۵۳-۰۱-۰۸۲ همخوانی دارد.

در این روش، به دلیل گرا دیان غلظتی، بخشی از یون‌های منیزیم در ساختار میزبان دوپ شده است و مابقی، به صورت فاز مجزا حضور دارند. بطوریکه، جابجایی پیک‌ها در نمونه مورد نظر، به این امر نسبت داده می‌شود که دلیل بر انبساط فاصله صفحات تحت حضور دوپنت و اعوجاجات و کرنش‌های آن است. نمونه سنتز شده به روش هیدروترمال، شامل فازهای کربنات روی به شماره JCPDS ۰۴۳۷-۰۲۳ و کربنات منیزیم به شماره کارت JCPDS ۲۴۴۲-۰۱-۰۷۸ می‌باشد که هر دو فاز، الگوهای پراش بسیار شبیه به هم داشته و هر دو دارای ساختار ربوئدرال می‌باشند. در نمونه سنتز شده به روش احتراقی، دو فاز اکسید روی و اکسید منیزیم شناسایی گردید. لذا می‌توان نتیجه گرفت که در این روش بخش عمده پیش‌ماده منیزیم (نیترات منیزیم) به صورت مجزا

به اکسید آن تبدیل شده است و مقدار بسیار کمی در ساختار اکسید روی دوپ شده است. در طیف XRD مربوطه، دو پیک اصلی در $31/8^{\circ}$ و $34/5^{\circ}$ وجود دارد که در مقایسه با کارت مرجع ۰۰۷۵-۰۸۰، جابجایی پیک مشاهده می‌شود. این موضوع به دوپ شدن منیزیم درون ساختار نسبت داده می‌شود که سبب جابجایی پیک به 2θ بالاتر می‌گردد و دارای ساختار هگزاگونال می‌باشد [۲۹، ۳۰]. همچنین، اکسید منیزیم موجود در ساختار، با کارت مرجع ۰۰۱-۱۲۳۵ مطابقت دارد و دارای فاز پریکلاز و ساختار مکعبی می‌باشد. پراش اشعه X مربوط به پیک‌های اصلی اکسید روی در نمونه سنتز شده به روش احتراقی با کارت مرجع ۰۰۵-۰۶۶۴، ۰۰۵-۰۰۱، مقایسه شدند و نتایج نشان داد که در هر سه پیک، جابجایی پیک ملاحظه می‌گردد که نشان‌دهنده دوپ شدن منیزیم در اکسید روی است.



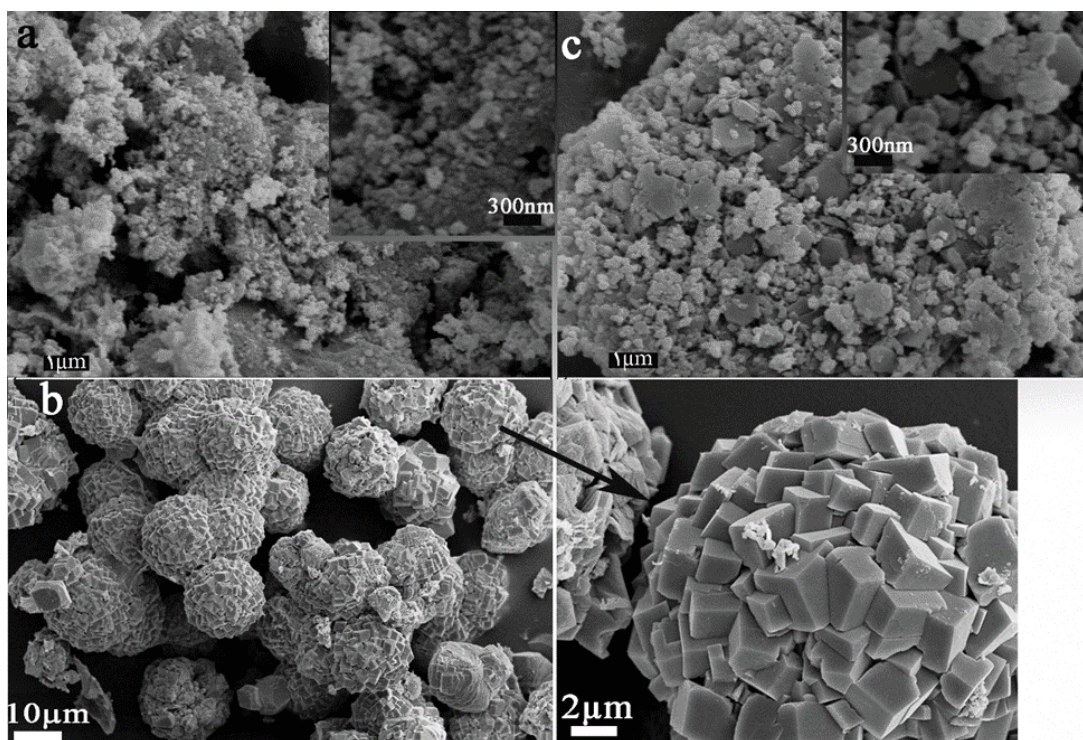
شکل ۲- الگوی پراش اشعه X مربوط به نمونه تهیه شده به سه روش هم‌رسوبی، هیدروترمال و احتراقی

شکل ۳، SEM مربوط به نمونه‌های سنتز شده به روش‌های هم‌رسوبی، هیدروترمال و احتراقی را نشان می‌دهد. در شکل ۳- a، تصویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط



غلظت بالا، سرعت رشد بر سرعت جوانه‌زنی پیشی گرفته و مکان‌های کمتر برای آغاز جوانه‌زنی وجود خواهد داشت، و بنابراین به دلیل افزایش فزاینده سرعت رشد، آگلومره‌های کروی با اندازه بزرگ ایجاد شده است [۱۸]. همچنین، شکل ۳- c، SEM مربوط به نمونه سنتز شده به روش هم‌رسوبی را نشان می‌دهد. در تصویر مربوطه، دو نوع مورفولوژی متفاوت دیده می‌شوند. ذرات ریز کروی به ابعاد حدود ۱۵۰ نانومتر در کنار ذرات درشت صفحه‌ای شکل به ابعاد حدود یک میکرون تشکیل شده‌اند. همچنین، با توجه به اینکه ذرات ریز تشکیل شده در نمونه سنتز شده به روش احتراقی، اکسید روی است که شبیه به ذرات سنتز شده به روش هم‌رسوبی می‌باشد، لذا، احتمال می‌رود این ذرات ریز تشکیل شده، نانوذرات ZnO و ذرات درشت تشکیل شده حاوی هیدروکسید منیزیم و نیترات سدیم باشد که فازهای مربوطه در XRD تشخیص داده شده‌اند.

به ساختار فومی به دست آمده توسط سنتز احتراقی نشان داده شده است. دلیل تشکیل این دسته ساختارها در فرآیند احتراقی وجود حجم بالای خروجی گازهای CO_2 ، H_2O و N_2 می‌باشد. خروج این دسته گازها ضمن ایجاد حالت اسفنجی به جوانه‌زنی مساعدتر ذرات کمک می‌کند. همانطور که مشاهده می‌شود آگلومره‌های تشکیل شده حاوی نانوذرات اکسید روی به شکل کروی هستند. اندازه ذرات بین ۸۰ تا ۱۰۰ نانومتر تخمین زده می‌شود. همانطور که در شکل ۳- b، مشخص است، ذرات مکعبی کنار هم، ذرات کروی شکل را تشکیل داده‌اند، بطوریکه، توده‌های کروی شکل به قطر حدود ۱۰ میکرون تشکیل شده است. هر کدام از این توده‌ها از ذرات مکعبی شکلی به ابعاد حدود دو میکرون تشکیل شده‌اند. پیشرفت واکنش به گونه‌ای که منجر به تشکیل مورفولوژی مذکور شده می‌تواند به دلیل غلظت بالای پیش ماده باشد به طوریکه به دلیل



شکل ۳- SEM نمونه تهیه شده به روش (a) احتراقی، (b) هیدروترمال، (c) هم‌رسوبی



شکل ۴، طیف IR مربوط به نمونه‌های سنتز شده به روش هم‌رسوبی، هیدروترمال و احتراقی را نشان می‌دهد. باند مشاهده شده در 542 cm^{-1} به دلیل حضور اکسید فلزی (ZnO) ایجاد شده و بنابراین تشکیل ZnO را تأیید می‌کند [۳۱]. باند مشاهده شده در 542 cm^{-1} در نمونه سنتز شده به روش احتراقی، دارای شدت بیش‌تری نسبت به پیک مشابه در روش هم‌رسوبی و هیدروترمال می‌باشد که نشانگر سنتز صحیح اکسید روی در نمونه مربوطه می‌باشد. جذب بزرگ در 1662 cm^{-1} ، 1628 cm^{-1} و 1638 cm^{-1} به دلیل حالت‌های ارتعاشی خمشی و باندهای 3369 cm^{-1} و 3335 cm^{-1} مربوط به حالت‌های ارتعاشی کششی آب و گروه‌های هیدروکسیل بر روی سطح نمونه مربوط می‌شود [۲۲]. باندهای ظاهر شده در 880 cm^{-1} ، 859 cm^{-1} و 877 cm^{-1} مربوط به حالت C-H خمشی و باندهای 2919 cm^{-1} و 2945 cm^{-1} به کششی نسبت داده می‌شود. باندهای 1292 cm^{-1} ، 1027 cm^{-1} ، 1261 cm^{-1} و 1042 cm^{-1} به حالت C-O کششی نسبت داده می‌شود [۳۲] و باندهای ظاهر شده در 1426 cm^{-1} و 1431 cm^{-1} به حالت ارتعاشی کششی Mg-O نسبت داده می‌شود [۳۳، ۳۴].

۳-۲- بررسی فرایند رنگزدایی فوتوکاتالیستی

۳-۲-۱- مطالعه خواص رنگزدایی فوتوکاتالیستی

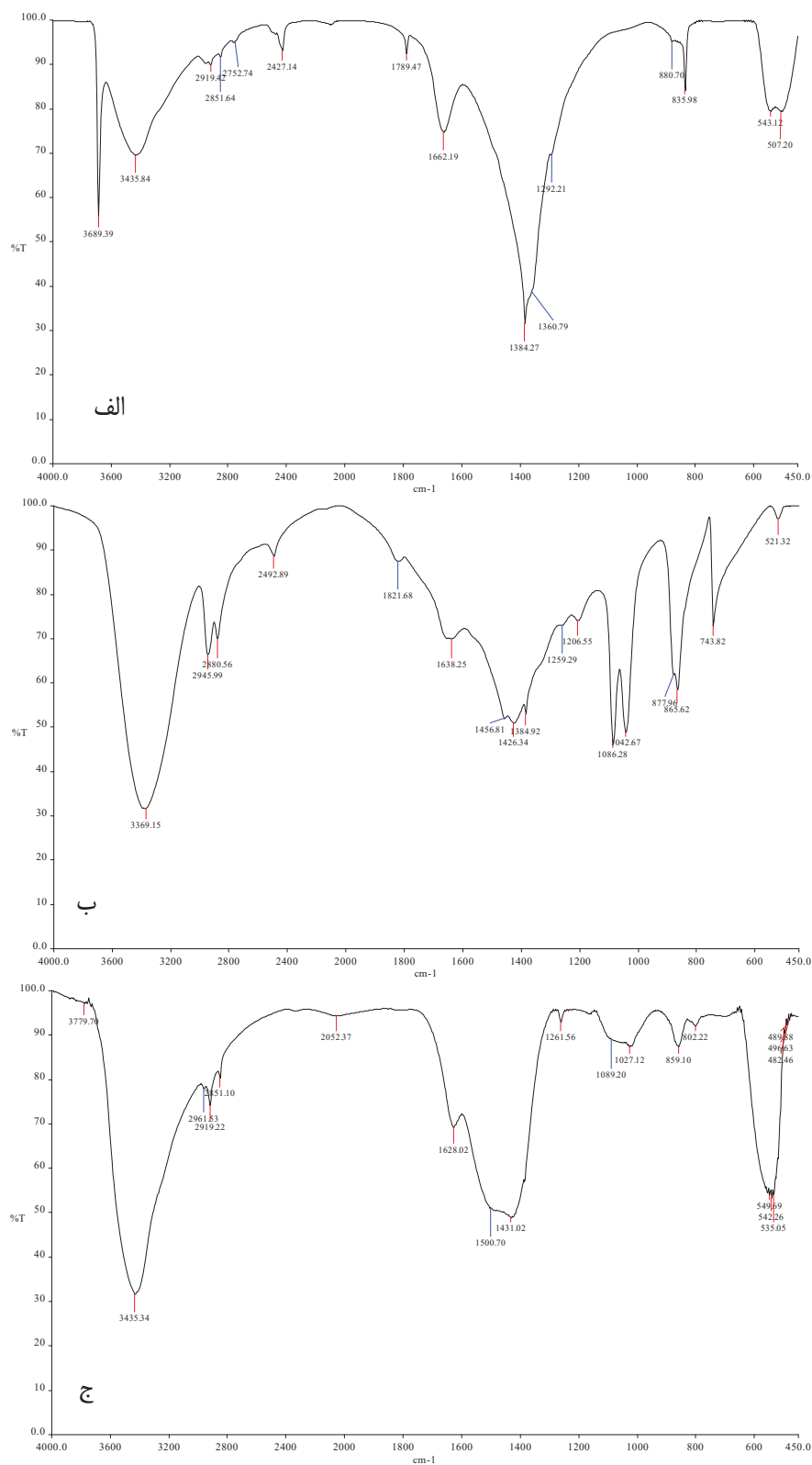
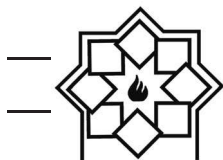
نمونه تهیه شده به روش هم‌رسوبی

در این مرحله برای بررسی اثر فوتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده، از رنگزای مستقیم قرمز ۲۳، استفاده گردید و فاکتورهای موثر بر رنگزدایی رنگزا مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور برای بررسی اثر فوتوکاتالیستی، مقدار فوتوکاتالیست، pH، زمان و غلظت ماده رنگزا مورد بررسی قرار گرفت. در شکل

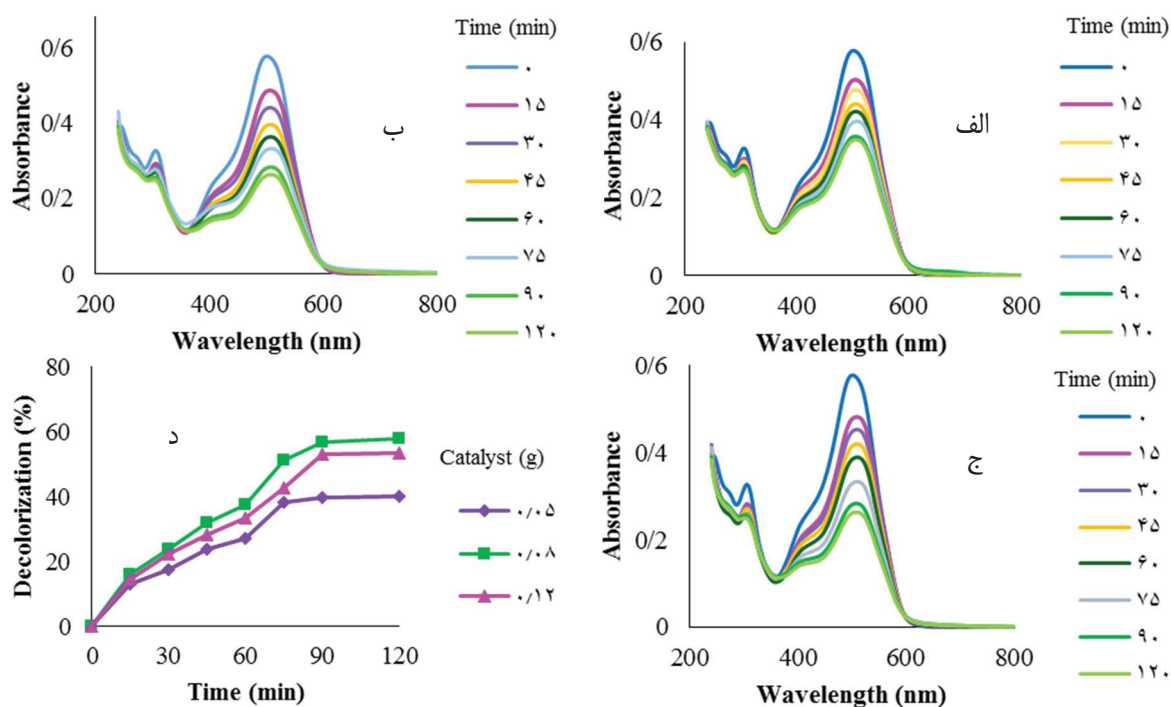
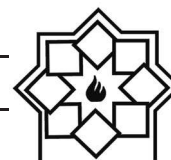
۵، میزان جذب بر حسب طول موج برای رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ (500 mL) به غلظت 20 mg L^{-1} و $\text{pH} = 5/67$ ، توسط $0/05\text{ g}$ ، $0/08$ و $0/12$ از فوتوکاتالیست سنتز شده به روش هم‌رسوبی نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۵، مشهود است با افزایش زمان میزان رنگزدایی افزایش می‌یابد و بر اساس شکل ۵، بیش‌ترین میزان رنگزدایی با مقدار کاتالیست معادل $0/08\text{ g}$ مشاهده شد و افزایش بیش‌تر در مقدار فوتوکاتالیست سبب کاهش میزان رنگزدایی گردید. با افزایش مقدار فوتوکاتالیست بیش از مقدار اپتیمم، تغییر قابل توجهی در فرایند رنگزدایی حاصل نمی‌گردد که این موضوع به نفوذ کم‌تر اشعه ماوراء بنفش در محلول رنگزا با افزایش میزان فوتوکاتالیست نسبت داده می‌شود. نتایج مشابهی در رنگزدایی ردامین بی توسط نانو ذرات اکسید روی دوپ شده با منیزیم به روش هم‌رسوبی مشاهده گردید [۲۱].

از دیگر فاکتورهای بسیار مهم در رنگزدایی رنگزاها، pH می‌باشد، لذا، بدین جهت pHهای ۳، ۹ و pH محلول رنگزا بدون افزودن اسید و باز اضافی به عنوان یک فاکتور موثر در رنگزدایی 500 mL از رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ با غلظت 20 mg L^{-1} و مقدار فوتوکاتالیست $0/08\text{ g}$ تحت تابش نور UV بررسی گردید.

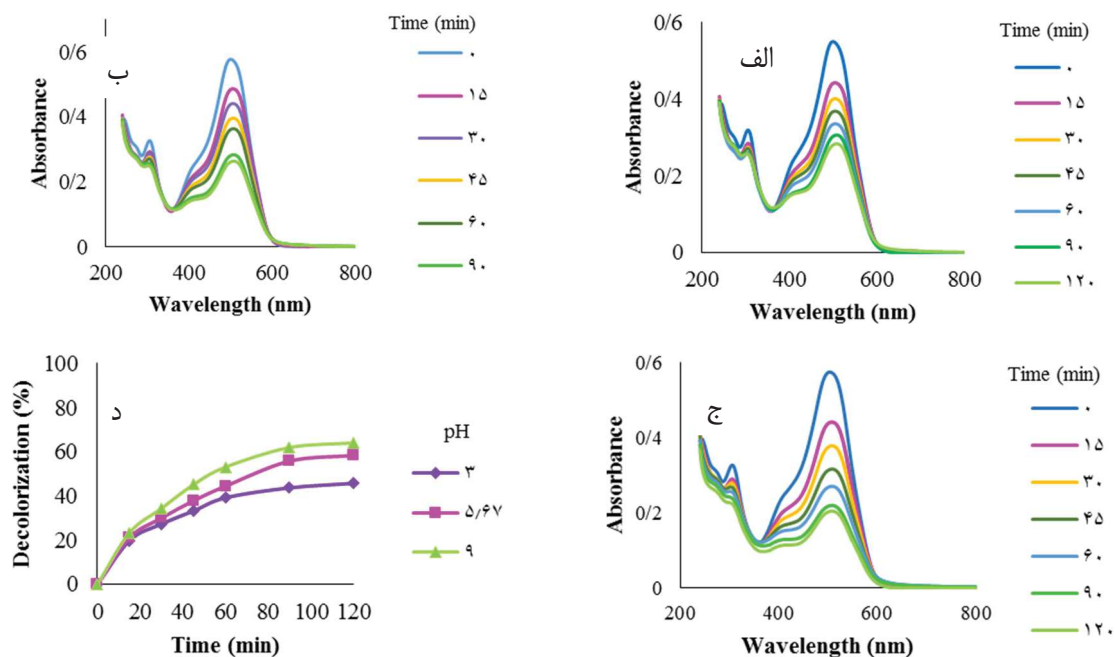
نتایج به‌دست آمده در شکل ۶، نشان داده شده است. نتایج نشان داد که در pH ۹، کم‌ترین میزان دافعه وجود دارد و در نتیجه مقدار کافی از آنیون‌های هیدروکسیل ایجاد می‌شوند که به رادیکال‌های هیدروکسیل تبدیل شده و بیش‌ترین میزان رنگزدایی در این pH حاصل می‌شود.



شکل ۴- طیف IR اکسید روی دوپ شده با منیزیم سنتز شده به روش های مختلف (الف) هم رسوبی، (ب) هیدروترمال، (ج) احتراقی



شکل ۵- رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ توسط فوتوکاتالیست سنتز شده به روش هم‌رسوبی با مقادیر مختلف فوتوکاتالیست (الف) ۰/۰۵g (ب) ۰/۰۸g (ج) ۰/۱۲g (د) بررسی اثر مقدار فوتوکاتالیست بر رنگزدایی



شکل ۶- رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ توسط فوتوکاتالیست سنتز شده به روش هم‌رسوبی با مقادیر مختلف pH (الف) ۳ (ب) ۵/۶۷ (ج) ۹ (د) بررسی اثر مقدار pH بر رنگزدایی



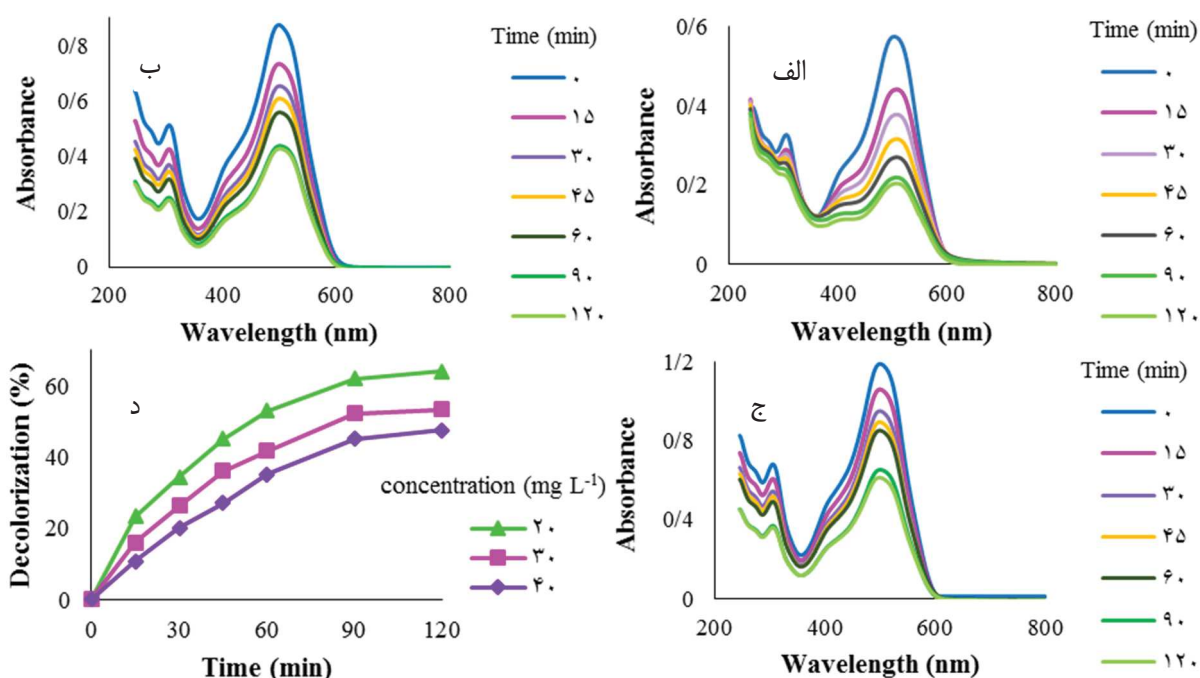
در غلظت ماده رنگزا، سبب کاهش میزان رنگزدایی می‌گردد. به منظور بررسی اثر جذب سطحی فوتوکاتالیست، آزمون‌های فوق در عدم حضور اشعه ماوراء بنفش انجام شد و میزان جذب سطحی %۲۵/۳۶ پس از ۱۲۰ min برای مقدار ۰/۰۸ g از فوتوکاتالیست در pH محلول رنگزا با غلظت 20 mg L^{-1} (۵۰۰ mL) مشاهده شد.

۳-۲-۲- مطالعه خواص رنگزدایی فوتوکاتالیستی نمونه تهیه شده به روش هیدروترمال

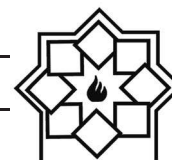
برای تعیین اثر فوتوکاتالیستی نمونه سنتز شده به روش هیدروترمال، از رنگزای مستقیم قرمز ۲۳، استفاده گردید و فاکتورهای موثر بر رنگزدایی رنگزا مورد بررسی قرار گرفت. در این مرحله نیز، برای بررسی اثر فوتوکاتالیستی،

همچنین، نتایج حاصله با نتایج به دست آمده توسط محققین دیگر مطابقت دارد [۳۵]. لذا، آزمایشات بعدی در این pH انجام گردید. فاکتور غلظت ماده رنگزا به عنوان یکی از فاکتورهای مهم مورد بررسی قرار گرفت و آزمایش در شرایط بهینه به دست آمده pH و مقدار فوتوکاتالیست انجام شد. بدین منظور، ۵۰۰ mL از رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ با غلظت‌های 20 mg L^{-1} ، ۳۰ و ۴۰ در pH بهینه ۹ و مقدار فوتوکاتالیست ۰/۰۸ g، تحت تابش نور UV واقع شد و میزان رنگزدایی در زمان‌های ۰-۱۲۰ min بررسی گردید که نتایج آن در شکل ۷، آمده است.

همانطور که در شکل ۷، نشان داده شده است با افزایش زمان، میزان رنگزدایی افزایش می‌یابد و همچنین، افزایش بیش‌تر

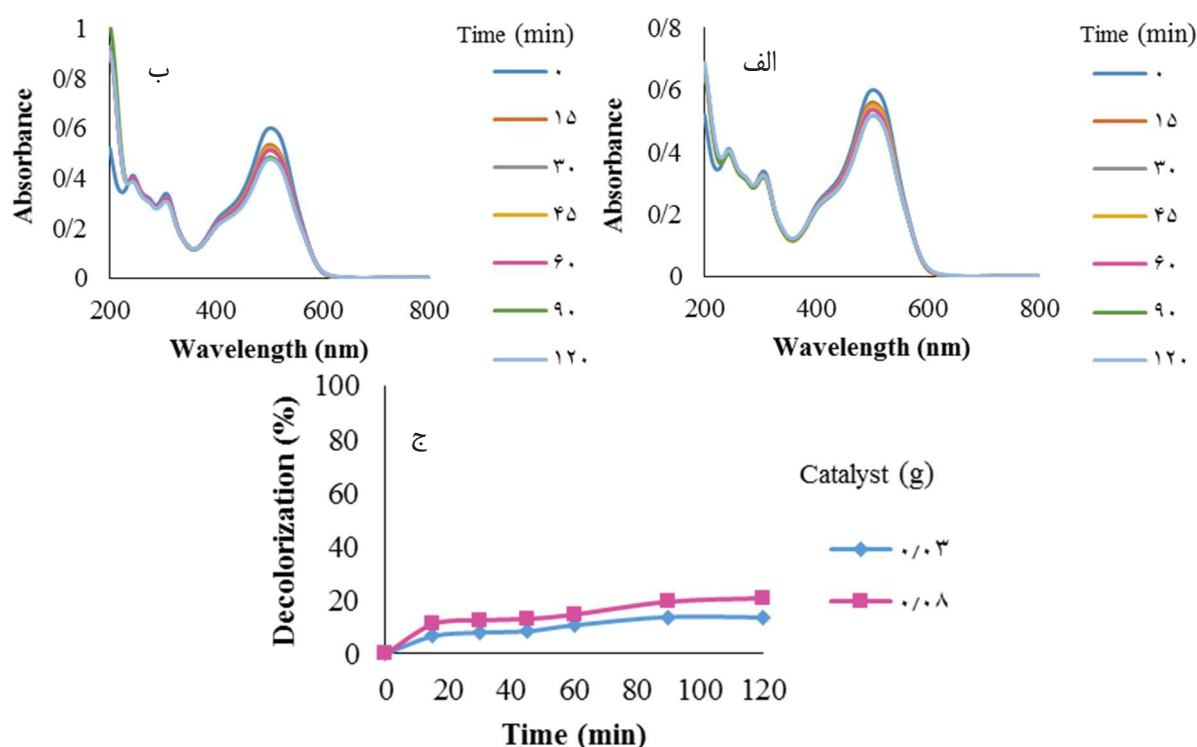


شکل ۷- رنگزدایی غلظت‌های مختلف رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ توسط فوتوکاتالیست سنتز شده به روش هم‌رسوبی (الف) 20 mg L^{-1} (ب) 30 mg L^{-1} (ج) 40 mg L^{-1} (د) بررسی اثر میزان غلظت بر رنگزدایی.

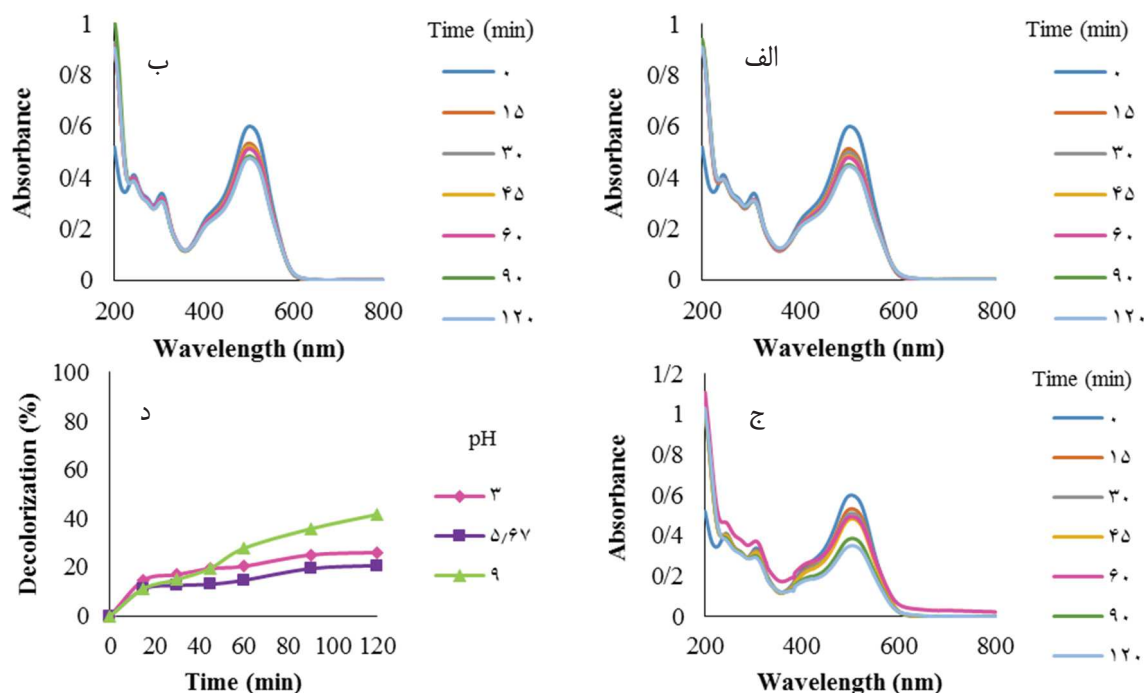


مقدار فوتوکاتالیست، pH، غلظت ماده رنگزا و زمان مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۸، میزان جذب بر حسب طول موج برای رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ (۵۰۰ mL) به غلظت 20 mg L^{-1} و $\text{pH} = 5.67$ توسط 0.03 g و 0.08 g از فوتوکاتالیست سنتز شده به روش هیدروترمال نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۸، نشان داده شده است با افزایش زمان، میزان رنگزدایی افزایش می‌یابد و بیش‌ترین میزان رنگزدایی با مقدار فوتوکاتالیست معادل 0.08 g مشاهده شد. با افزایش مقدار فوتوکاتالیست، تعداد سایت‌های فعال بر روی سطح فوتوکاتالیست افزایش یافته، به‌طوریکه، تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل افزایش پیدا می‌کند و در نتیجه، میزان رنگزدایی افزایش می‌یابد.

با افزایش بیش‌تر در مقدار فوتوکاتالیست، میزان رنگزدایی ثابت مانده و یا کاهش می‌یابد که این موضوع به نفوذ کم‌تر اشعه UV در محلول ماده رنگزا نسبت داده می‌شود [۳۶]. از دیگر فاکتورهای بسیار مهم در رنگزدایی رنگزاهای pH می‌باشد، لذا، pHهای ۳، ۹ و pH محلول رنگزا بدون افزودن اسید و باز اضافی به عنوان یک فاکتور موثر در رنگزدایی 500 mL از رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ با غلظت 20 mg L^{-1} و مقدار فوتوکاتالیست 0.08 g تحت تابش نور UV بررسی گردید. نتایج به‌دست آمده در شکل ۹، نشان داده شده است. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که بهترین pH برای رنگزدایی موثر رنگزای مستقیم قرمز ۲۳، pH ۹ می‌باشد.



شکل ۸- رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ توسط فوتوکاتالیست سنتز شده به روش هیدروترمال با مقادیر مختلف فوتوکاتالیست (الف) 0.03 g (ب) 0.08 g (ج) بررسی اثر مقدار فوتوکاتالیست بر رنگزدایی



شکل ۹- رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ توسط فوتوکاتالیست سنتز شده به روش هیدروترمال با مقادیر مختلف pH (الف) ۳ (ب) ۵/۶۷ (ج) ۹ (د) بررسی اثر مقدار pH بر رنگزدایی

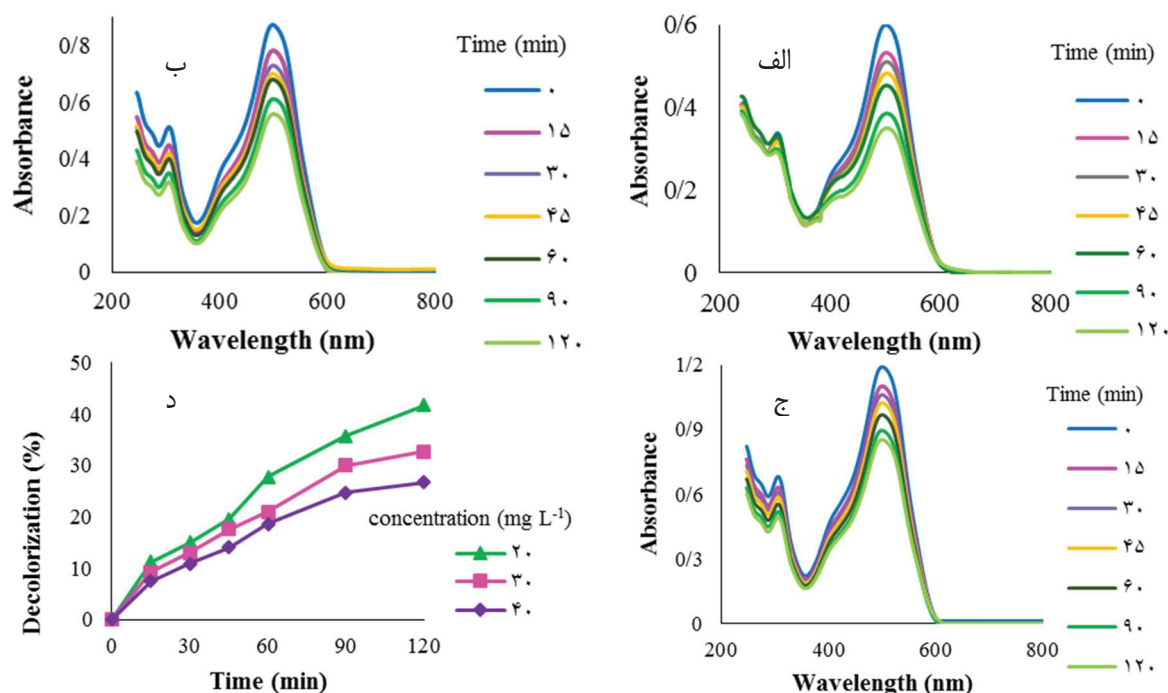
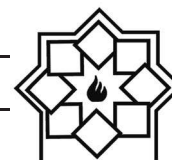
به غیر قابل دسترس بودن سایت‌های فوتوکاتالیست در اثر جذب سطحی مولکول‌های ماده رنگزا نسبت داده می‌شود. به طوریکه، سرعت نفوذ نور در اثر تجمع مولکول‌های مواد رنگزا کاهش می‌یابد و در نتیجه سبب کاهش میزان رنگزدایی می‌گردد [۳۷].

۳-۲-۳- مطالعه خواص رنگزدایی فوتوکاتالیستی نمونه تهیه شده به روش احتراقی

اثر فوتوکاتالیستی نمونه سنتز شده به روش احتراقی، برای رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳، بررسی شد و بدین منظور، فاکتورهای موثر در رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ همانند بخش‌های پیشین، مورد بررسی قرار گرفت.

میزان جذب سطحی فوتوکاتالیست در عدم حضور اشعه ماوراء بنفش نیز مورد بررسی قرار گرفت و میزان ۳/۹٪ پس از ۱۲۰ min برای مقدار ۰/۰۸ g از فوتوکاتالیست در pH خود محلول رنگزا با غلظت 20 mg L^{-1} (۵۰۰ mL) مشاهده شد. در اینجا نیز، غلظت‌های مختلف ماده رنگزا (20 mg L^{-1} ، ۳۰ و ۴۰) برای رنگزدایی ۵۰۰ mL از رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ در pH ۹ و مقدار فوتوکاتالیست ۰/۰۸ g مورد بررسی واقع شد و میزان رنگزدایی، تحت تابش نور UV در زمان‌های ۱۲۰-۰ min بررسی گردید که نتایج آن در شکل ۱۰، نشان داده شده است.

با افزایش غلظت محلول رنگزا، میزان رنگزدایی کاهش می‌یابد که این کاهش سرعت رنگزدایی در غلظت‌های بیش‌تر



شکل ۱۰- رنگزدایی غلظت‌های مختلف رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ توسط فوتوکاتالیست سنتز شده به روش هیدروترمال (الف) 20 mg L^{-1} (ب) 30 mg L^{-1} (ج) 40 mg L^{-1} (د) بررسی اثر میزان غلظت بر رنگزدایی

شده است.

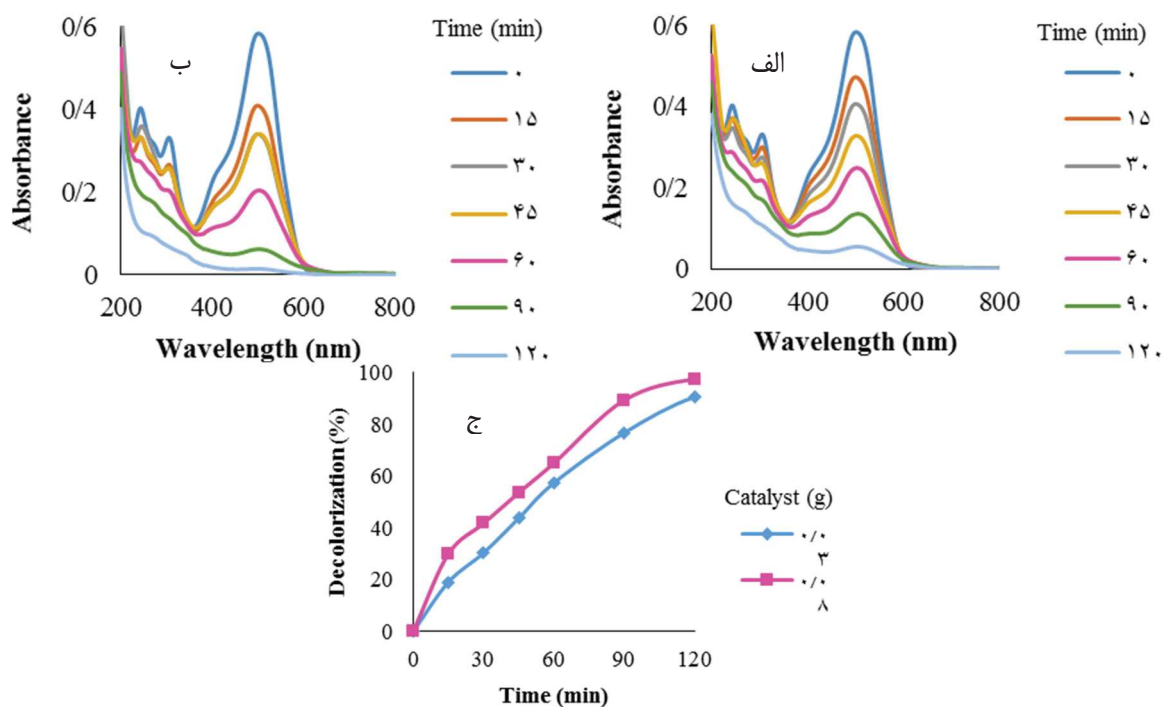
نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که بهترین pH برای رنگزدایی موثر رنگزای مستقیم قرمز ۲۳، در همه زمان‌ها ۹ pH می‌باشد، اگرچه در ۳ pH، نیز بعد از زمان ۱۲۰ دقیقه مقدار رنگزدایی مطلوبی مشاهده شده است. نتایج به دست آمده در این تحقیق قابل مقایسه با مطالعات دیگر انجام شده توسط سایر محققین می‌باشد، به طوریکه پس از گذشت ۹۰ دقیقه رنگزدایی ۹۹/۲۲٪ در ۹ pH حاصل شده است.

با افزایش pH محلول از ۳ به ۹، میزان رنگزدایی فوتوکاتالیستی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ افزایش می‌یابد، زیرا حفره ایجاد شده در باند والانس فوتوکاتالیست در اثر واکنش با آنیون‌های هیدروکسیل به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌شود.

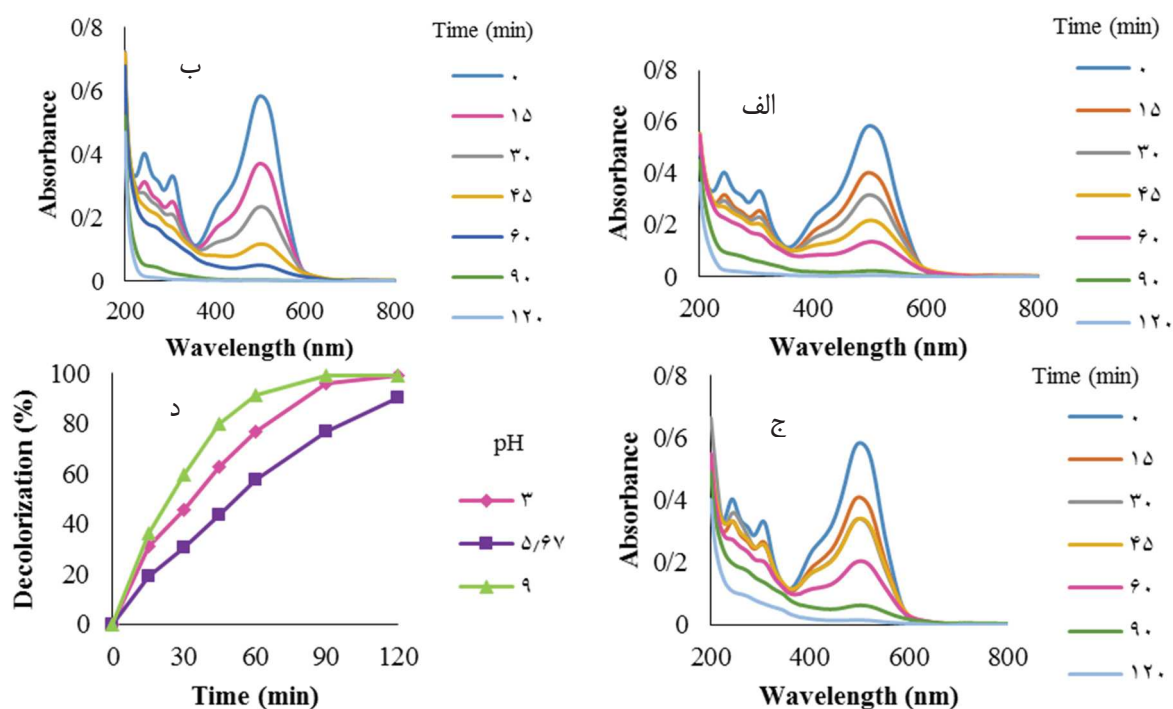
در شکل ۱۱، میزان جذب بر حسب طول موج برای رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ (۵۰۰ mL) به غلظت 20 mg L^{-1} و $\text{pH} = 5/67$ ، توسط ۰/۰۳ g و ۰/۰۸ g از فوتوکاتالیست سنتز شده به روش احتراقی آمده است.

همانطور که در شکل ۱۱، نشان داده شده است با افزایش زمان میزان رنگزدایی افزایش می‌یابد و بیشترین میزان رنگزدایی با مقدار فوتوکاتالیست معادل ۰/۰۸ g به میزان ۹۷/۵٪ پس از ۱۲۰ دقیقه به دست آمد.

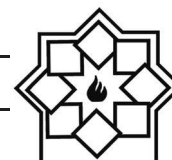
به منظور بررسی اثر pH، pH‌های ۳، ۹ و pH محلول رنگزا بدون افزودن اسید و باز اضافی به عنوان یک فاکتور موثر در رنگزدایی ۵۰۰ mL از رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ با غلظت 20 L^{-1} و مقدار فوتوکاتالیست ۰/۰۸ g تحت تابش نور UV بررسی گردید. نتایج به دست آمده در شکل ۱۲، نشان داده



شکل ۱۱- رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ توسط فوتوکاتالیست سنتز شده به روش احتراقی با مقادیر مختلف فوتوکاتالیست (الف) (ب) ۰/۰۳g (ج) بررسی اثر مقدار فوتوکاتالیست بر رنگزدایی

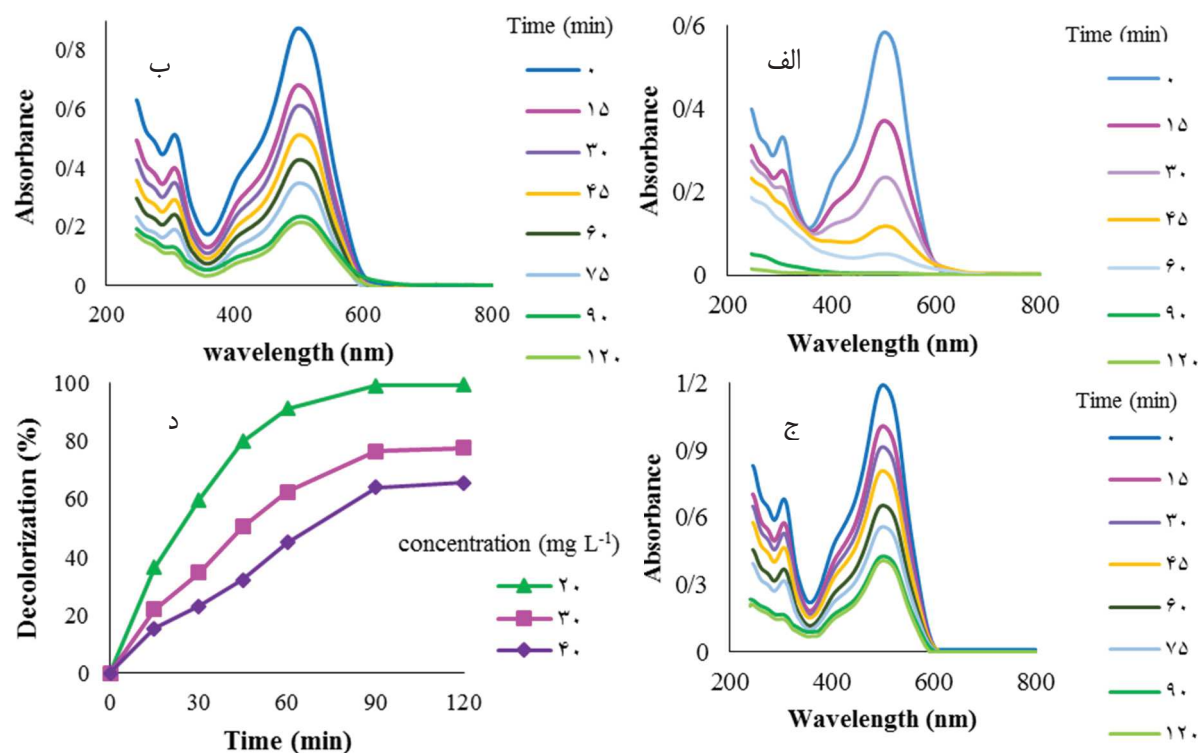


شکل ۱۲- رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ توسط فوتوکاتالیست سنتز شده به روش احتراقی با مقادیر مختلف pH (الف) ۳ (ب) ۵/۶۷ (ج) ۹ (د) بررسی اثر مقدار pH بر رنگزدایی



به همین دلیل در pH های اسیدی رنگزا به میزان بیشتری بر روی سطح فوتوکاتالیست جذب شده و شرایط را برای حذف فوتوکاتالیستی مساعد می‌نماید. بدین منظور، در pH های اسیدی و خنثی نیز، با گذشت زمان میزان رنگزدایی فوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد [۳۸]. به منظور بررسی فاکتور غلظت ماده رنگزا، شرایط بهینه حاصل شده از مراحل پیش، برای رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ با غلظت‌های 20 ، 30 و 40 mg L^{-1} تحت تابش نور UV مطالعه شد که نتایج آن در شکل ۱۳، آمده است. نتایج نشان داد که میزان رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ برای غلظت‌های 20 ، 30 و 40 ، پس از 120 min، به ترتیب مقادیر $99/39\%$ ، $77/7$ و $65/8$

بعلاوه، در pH های قلیایی پراکسید هیدروژن تولید می‌شود که سبب افزایش رادیکال‌های هیدروکسیل به میزان زیادی می‌گردد، در نتیجه رنگزدایی فوتوکاتالیستی در pH های قلیایی با سرعت و میزان بیشتری نسبت به pH های دیگر اتفاق می‌افتد. از سوی دیگر، تغییر pH سبب تغییر خواص سطحی اکسید روی دوپ شده با منیزیم می‌گردد و بنابراین، در pH های پایین سطح فوتوکاتالیست دارای بار مثبت و در pH های بالا سطح فوتوکاتالیست دارای بار منفی می‌باشد و لذا، با توجه به ماهیت آنیونی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ در pH های پایین، جاذبه بیشتری برای جذب بر روی فوتوکاتالیست دارا می‌باشد.



شکل ۱۳- رنگزدایی غلظت‌های مختلف رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ توسط فوتوکاتالیست سنتز شده به روش احتراقی (الف)

(ب) 20 mg L^{-1} (ج) 30 mg L^{-1} (د) بررسی اثر میزان غلظت بر رنگزدایی



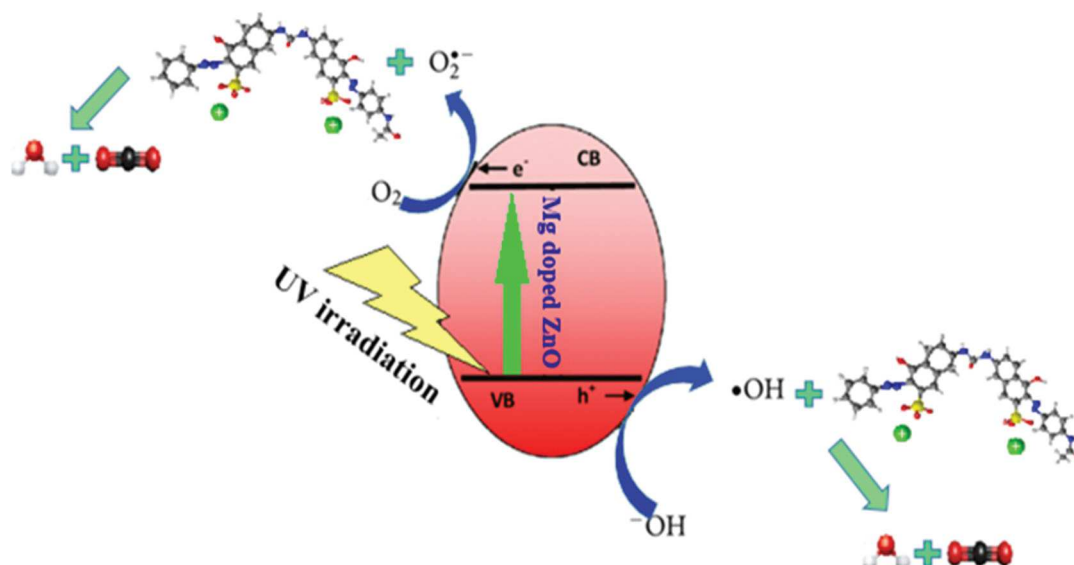
می شود (شکل ۱۴).

مکانیزم پیشنهادی برای رنگدایی رنگزای قرمز ۲۳ توسط Mg-ZnO سنتز شده به روش احتراقی به صورت زیر پیشنهاد می شود.

- 1) $\text{Mg-ZnO} + h\nu \rightarrow \text{Mg-ZnO} (h^+ \text{VB} + e^- \text{CB})$
- 2) $h^+ \text{VB} + e^- \text{CB} \rightarrow \text{heat}$
- 3) $\text{Mg-ZnO} (e^- \text{CB}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{Mg-ZnO} + \text{O}_2^- \cdot$
- 4) $\text{Mg-ZnO} (h^+ \text{VB}) + \text{OH}^- \rightarrow \text{Mg-ZnO} + \text{OH} \cdot$
- 5) $\text{Dye} + \text{OH} \rightarrow \text{degradation product}$
- 6) $\text{Dye} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{degradation product}$

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، از سه روش هم‌رسوبی، هیدروترمال و احتراقی برای تهیه اکسید روی دوپ شده با منیزیم استفاده گردید و کاربرد نمونه‌های تهیه شده در رنگدایی فوتوکاتالیستی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ مورد مطالعه واقع شد.

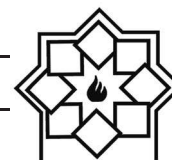


شکل ۱۴- شماتیک بیان کننده مکانیزم رنگدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ توسط Mg-ZnO سنتز شده به روش احتراقی

در شرایط بهینه به دست آمد. میزان جذب سطحی فوتوکاتالیست در عدم حضور اشعه ماوراء بنفش نیز مورد بررسی قرار گرفت و میزان ۱۱/۸۳٪ پس از ۱۲۰ min برای مقدار ۰/۰۳ g از فوتوکاتالیست در pH خود محلول رنگزا با غلظت 20 mg L^{-1} (۵۰۰ ml) مشاهده شد.

۳-۲-۳-۱- مکانیزم عملکرد فوتوکاتالیست Mg-ZnO سنتز شده به روش احتراقی

Mg-ZnO سنتز شده به روش احتراقی، یک فوتوکاتالیست است که در فرایندهای اکسیداسیون به کمک نور، دارای یک باند ظرفیت پر و یک باند هدایت خالی می باشد. وقتی یک فوتون با انرژی $h\nu$ که با انرژی گاف نوار نیمه هادی مطابقت دارد به آن برخورد کند سبب انتقال یک الکترون از باند والانس به باند هدایت می شود و یک حفره در باند والانس بر جای می گذارد. این الکترون و حفره ایجاد شده مسئول ادامه واکنش های فوتوکاتالیستی می باشند به طوری که در نهایت محصولات تجزیه شده نظیر آب و دی اکسید کربن حاصل



- [4] F. Rahman, "Zinc oxide light-emitting diodes: a review", *Optical Engineering*, Vol. 58, pp. 010901-1-0109020, 2019.
- [5] M. Hosseinneshad, H. Shaki, "Investigation of Photovoltaic Properties of 1, 8-Naphthalimide Dyes in Dye-sensitized Solar Cells", *Progress in Color, Colorants and Coatings*, Vol. 11, pp. 253-258, 2018.
- [6] U. Ozgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Do gan, V. Avrutin, H. Morkoc-d, "A comprehensive review of ZnO materials and devices", *Journal of Applied Physics*, Vol. 98, pp. 041301-1-041301-103, 2005.
- [7] H.S. Al-Salman, M. Abdullah, "Preparation of ZnO nanostructures by RF-magnetron sputtering on thermally oxidized porous silicon substrate for VOC sensing application", *Measurement*, Vol. 59, pp. 248-257, 2015.
- [8] C.B. Ong, L.Y. Ng, A.W. Mohammad, "A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 81, pp. 536-551, 2018.
- [9] T.J. Athauda, J.G. Neff, L. Sutherland, U. Butt, R.R. Ozer, "Systematic study of the structure-property relationships of branched hierarchical TiO_2/ZnO nanostructures", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 4, pp. 6917-6926, 2012.
- [10] Y. Wang, P.J. Thomas, P. O'Brien, "Optical properties of ZnO nanocrystals doped with Cd, Mg, Mn, and Fe ions", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, pp. 21412-21415, 2006.
- [11] J. Yang, Y. Wang, J. Kong, M. Yu, H. Jin, "Synthesis of Mg-doped hierarchical ZnO nanostructures via hydrothermal method and their optical properties", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 657, pp. 261-267, 2016.
- [12] M. Li, X. Lv, X. Ma, F. Sun, L. Tang, Z. Wang, "Direct synthesis of monodispersed ZnO nanoparticles in an aqueous solution", *Materials letters*, Vol. 61, pp. 690-693, 2007.
- [13] Y. Wang, X. Zhao, L. Duan, F. Wang, H. Niu, W. Guo, A. Ali, "Structure, luminescence and photocatalytic activity of Mg-doped ZnO nanoparticles prepared by auto combustion method", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 29, pp. 372-379, 2015.
- [14] S.S. Manoharan, S. Arora, "Photoluminescent

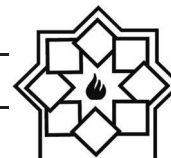
کم‌ترین میزان رنگزدایی برای نمونه تهیه شده به روش هیدروترمال مشاهده گردید. به طوریکه، نمونه تهیه شده به این روش، دارای فاز کرنات روی دوپ شده با کرنات منیزیم می باشد و عدم میزان رنگزدایی مناسب توسط این فوتوکاتالیست (۴۱/۶۷٪) در مقایسه با سایر موارد، به عدم تشکیل اکسید روی نسبت داده می شود. نمونه سنتز شده به روش هم رسوبی، علاوه بر اکسید روی، حاوی فازهای نیترا سدید و هیدروکسید منیزیم می باشد، لذا، به دلیل تشکیل فوتوکاتالیست اکسید روی، میزان رنگزدایی فوتوکاتالیستی آن در ۹ pH معادل ۶۱/۹۳٪ به دست آمد. با توجه به اینکه، نمونه سنتز شده به روش احتراقی، دارای مقدار تقریبی ۹۰٪ اکسید روی و ۱۰٪ اکسید منیزیم می باشد، به همین دلیل، بالاترین میزان تخریب فوتوکاتالیستی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ توسط نانوذره فومی سنتز شده به روش احتراقی با درصد رنگزدایی ۹۹/۲۲٪ در ۹ pH پس از ۹۰ دقیقه حاصل گردید. لذا، روش احتراقی به عنوان روشی ساده و ارزان برای سنتز منیزیم دوپ شده در اکسید روی با درصد رنگزدایی حداکثری پیشنهاد می گردد.

مراجع

- [1] M.R. Sohrabi, M. Ghavami, "Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/TiO₂: Effect of operational parameters", *Journal of hazardous materials*, Vol. 153, pp. 1235-1239, 2008.
- [2] V.S. Bhati, M. Hojamberdiev, M. Kumar, "Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: A review", *Energy Reports*, Vol. 6, pp. 46-62, 2020.
- [۳] ن. ملاحسني، "سنتز، شناسایی و بررسی خواص نوری و فوتوکاتالیستی نانواکسیدهای روی در سه مورفولوژی مختلف میله‌ای، کروی و صفحه‌ای، علم و مهندسی سرامیک، جلد ۱۰، صفحه ۴۵-۵۸، ۱۴۰۰.



- photocatalytic activity of zinc oxide hollow spheres", *Environmental Science & Technology*, Vol. 42, pp. 4902-4907, 2008.
- [24] H. Guo, W. Zhang, Y. Sun, T. Zhou, Y. Qiu, K. Xu, B. Zhang, H. Yang, "Double disks shaped ZnO microstructures synthesized by one-step CTAB assisted hydrothermal methods", *Ceramics international*, Vol. 41, pp. 10461-10466, 2015.
- [25] L. Nehru, V. Swaminathan, C. Sanjeeviraja, "Rapid synthesis of nanocrystalline ZnO by a microwave-assisted combustion method", *Powder technology*, Vol. 226, pp. 29-33, 2012.
- [۲۶] س. رسولی، ا. اعرابی، ش. جلی معین، "تهیه نانو رنگدانه سبز اکسید روی تقویت شده با کبات به روش احتراقی"، *علوم و فناوری رنگ*، جلد ۵ (۲)، صفحه ۱۱۷-۱۱۱، ۱۳۹۰.
- [27] S. Arshadi, J. Moghaddam, M. Eskandarian, "LaMer diagram approach to study the nucleation and growth of Cu₂O nanoparticles using supersaturation theory", *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 31, pp. 2020-2026, 2014.
- [28] N.T. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine, "Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution", *Chemical reviews*, Vol. 114, pp. 7610-7630, 2014.
- [29] M. Arshad, M.M. Ansari, A.S. Ahmed, P. Tripathi, S. Ashraf, A. Naqvi, A. Azam, "Band gap engineering and enhanced photoluminescence of Mg doped ZnO nanoparticles synthesized by wet chemical route", *Journal of luminescence*, Vol. 161, pp. 275-280, 2015.
- [30] İ. Polat, S. Yılmaz, E. Bacaksız, Y. Atasoy, M. Tomakin, "Synthesis and fabrication of Mg-doped ZnO-based dye-synthesized solar cells", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 25, pp. 3173-3178, 2014.
- [31] R. Kumar, G. Kumar, A. Umar, "ZnO nano-mushrooms for photocatalytic degradation of methyl orange", *Materials letters*, Vol. 97, pp. 100-103, 2013.
- [32] R. Georgekutty, M.K. Seery, S.C. Pillai, "A highly efficient Ag-ZnO photocatalyst: synthesis, properties, and mechanism", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, pp. 13563-13570, 2008.
- [33] J. Singh, M. Hudson, S. Pandey, R. Tiwari, O. Srivastava, "Structural and hydrogenation studies of ZnO and Mg doped ZnO properties of Mg doped ZnO by microwave combustion and microwave polyol method", *Materials Science & Engineering B*, Vol. 162, pp. 68-73, 2009.
- [15] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, Y. Segawa, "MgxZn1-xO as a II-VI widegap semiconductor alloy", *Applied Physics Letters*, Vol. 72, pp. 2466-2468, 1998.
- [16] C.Y. Lee, T.Y. Tseng, S.Y. Li, P. Lin, "Single-crystalline Mg_xZn_{1-x}O (0≤x≤0.25) nanowires on glass substrates obtained by a hydrothermal method: growth, structure and electrical characteristics", *Nanotechnology*, Vol. 16, pp. 1105, 2005.
- [17] W. Zeng, X. Yang, M. Shang, X. Xu, W. Yang, H. Hou, "Fabrication of Mg-doped ZnO nanofibers with high purities and tailored band gaps", *Ceramics international*, Vol. 42, pp. 10021-10029, 2016.
- [18] S.G. Kwon, Y. Piao, J. Park, S. Angappane, Y. Jo, N.-M. Hwang, J.-G. Park, T. Hyeon, "Kinetics of monodisperse iron oxide nanocrystal formation by "heating-up" process", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 129, pp. 12571-12584, 2007.
- [19] G. Rani, P. Sahare, "Structural and spectroscopic characterizations of ZnO quantum dots annealed at different temperatures", *Journal of Materials Science and Technology*, Vol. 29, pp. 1035-1039, 2013.
- [20] B. Ghaemi, G. Zhao, G. Jie, H. Xi, X. Li, J. Wang, G. Han, "A study of formation and photoluminescence properties of ZnO quantum dot doped zinc-alumino-silicate glass ceramic", *Optical materials*, Vol. 33, pp. 827-830, 2011.
- [21] K. Pradeev raj, K. Sadaiyandi, A. Kennedy, S. Sagadevan, Z.Z. Chowdhury, M.R.B. Johan, F.A. Aziz, R.F. Rafique, R. Thamiz Selvi, R. Rathina bala, "Influence of Mg Doping on ZnO Nanoparticles for Enhanced Photocatalytic Evaluation and Antibacterial Analysis", *Nanoscale research letters*, Vol. 13, pp. 229, 2018.
- [22] L. Wu, Y. Wu, L. Wei, "Preparation of ZnO nanorods and optical characterizations", *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, Vol. 28, pp. 76-82, 2005.
- [23] J. Yu, X. Yu, "Hydrothermal synthesis and



- nanowires", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37, pp. 3748-3754, 2012.
- [34] R. Viswanatha, T. Venkatesh, C. Vidyasagar, Y.A. Nayaka, "Preparation and characterization of ZnO and Mg-ZnO nanoparticle", Archives of applied science research, Vol. 4, pp. 480-486, 2012.
- [35] E. Parvizi, R. Tayebie, E. Koushki, M.F. Abdizadeh, B. Maleki, P. Audebert, L. Galmiche, "Photocatalytic efficacy of supported tetrazine on MgZnO nanoparticles for the heterogeneous photodegradation of methylene blue and ciprofloxacin", RSC advances, Vol. 9, pp. 23818-23831, 2019.
- [36] E. Binaeian, N. Seghatoleslami, M.J. Chaichi, H.-a. Tayebi, "Preparation of titanium dioxide nanoparticles supported on hexagonal mesoporous silicate (HMS) modified by oak gall tannin and its photocatalytic performance in degradation of azo dye", Advanced Powder Technology, Vol. 27, pp. 1047-1055, 2016.
- [37] N. Jamal, A. Radhakrishnan, R. Raghavan, B. Bhaskaran, "Efficient photocatalytic degradation of organic dye from aqueous solutions over zinc oxide incorporated nanocellulose under visible light irradiation", Main group metal chemistry, Vol. 43, pp. 84-91, 2020.
- [38] G. Kumar, R. Kumar, S.W. Hwang, A. Umar, "Photocatalytic degradation of direct red-23 dye with ZnO nanoparticles", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 14, pp. 7161-7166, 2014.

Comparison of Different Synthesis Methods to Obtain Mg-Doped ZnO and Investigation of Photocatalytic Degradation of Direct Red 23

Nargess Yousefi-Limaee^{1*}, Niyaz Mohammad Mahmoodi¹, Mehdi Ghahari², Amirmasoud Arabi³

¹Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran.

²Department of Nanomaterials and Nanocoatings, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran.

³Department of Inorganic Pigments and Glazes, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran.

* yousefi-n@icrc.ac.ir

Abstract: In this work, the photocatalytic degradation of organic dyes was studied employing magnesium-doped zinc oxide nanoparticles. In this purpose, Mg-doped ZnO nanoparticles were synthesized using three different procedures including co-precipitation, hydrothermal and combustion methods. The samples were characterized by SEM, XRD, IR and UV-Vis spectrophotometer. Afterwards, the prepared samples were utilized for the photocatalytic degradation of Direct Red 23 (DR23). The effect of operational parameters containing photocatalyst amount, time, pH and dye concentration were investigated as effective factors on photocatalytic degradation process. The results represented that the particles synthesized by combustion method was the appropriate one for the decolorization of DR23. In this regards, the decolorization percentage of 99.22% was attained using 0.08 g photocatalyst and dye concentration of 20 mg L⁻¹ after 90 min at pH 9.

Keywords: Photocatalyst, Mg-doped ZnO, Direct Red 23, Combustion method.