

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

نوع مقاله: علمی پژوهشی

نرگس یوسفی لیمانی^{۱*}، نیاز محمد محمودی^۱، مهدی قهاری^۲، امیر مسعود اعرابی^۳^۱ گروه پژوهشی محیط زیست و رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران^۲ گروه پژوهشی نانوفناوری 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 فوتوكاتالیستی 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 آنالیزهای همچون میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش پرتوایکس، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه و طیف‌سنجی فرابنفش - مرئی تعیین ساختار گردیدند. پس از آن، از نمونه‌های تهیه شده به عنوان فوتوكاتالیست در رنگزایی رنگزایی مستقیم قرمز ۲۳ استفاده گردید و اثر فاکتورهای موثر بر فرایند رنگزایی همچون مقدار فوتوكاتالیست، زمان، pH و غلظت ماده رنگرا به عنوان فاکتورهای اساسی موثر بر فرایند تخریب فوتوكاتالیستی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصله نشان دادند که نانوذره سنتز شده به روش احتراقی به مقدار 0.1 g ، مناسب‌ترین فوتوكاتالیست جهت حذف 500 mL از رنگزایی مستقیم قرمز ۲۳ با غلظت 20 mg L^{-1} پس از 90 min در $\text{pH} = 9$ با درصد رنگزایی $99/22\%$ می‌باشد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۴۰۰ شهریور ۲۸

پذیرش: ۱۴۰۰ اسفند ۲۴

صفحه ۶۶ تا صفحه ۸۵

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شایپا چاپی: ۰۲۳۲۲-۰۲۳۵۲

شایپا الکترونیکی:

۰۳۰۰-۳۷۸۳

کلیدواژه:

فوتوکاتالیست، اکسید روی دوپ شده با منیزیم، رنگزایی مستقیم قرمز ۲۳، روش احتراقی.

کد DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.23.6

۱- مقدمه

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

این میان، اکسید روی، که یک نیمه‌هادی با

در سال‌های اخیر، فوتوكاتالیست‌های متعددی برای استفاده



مکعبی بین $eV = 3/8$ تا $3/7$ تنظیم نمود [۱۲، ۱۳]. دیاگرام فازی $Mg:ZnO$ 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 دوب نمودن منیزیم در ساختار اکسید روی مورد مطالعه قرار گرفته است که از آن‌ها می‌توان روش همرسوبی، هیدروترمال و احترافی را نام برد. روش همرسوبی جزء روش‌های سنتز از پایین به بالا است که در این روش واکنش بین محلول‌های آبی آنیون‌ها (یون‌های با بار منفی) و کاتیون‌ها (یون‌های با بار مثبت) منجر به تشکیل ترکیبات غیرحل‌شونده در آب می‌گردد [۲۱-۱۸]. سنتز هیدروترمال شامل یک واکنش ناهمگن در حلال آبی در دماهایی بالاتر از دمای بحرانی یا به عبارتی در دماهایی بالاتر از $100^{\circ}C$ 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

گاف نوار^۱ پنهان (پیش از $eV = 3$) 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، شیمیابی 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 دوب شده در ساختار است. دوب 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 دوبنده‌ها بر دیگر خواص نیز موثر هستند. در میان دوبنده‌های گوناگون، منیزیم به دلیل شعاع $Zn^{2+} = 0.57 \text{ \AA}$ و $Mg^{2+} = 0.06 \text{ \AA}$ و لایه الکترونی مشابه با روی، به آسانی در شبکه اکسید روی دوب می‌شود [۹]. همچنین، دوب منیزیم در اکسید روی سبب افزایش گاف نوار و از بین رفتن ضربی 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

^۱ Band gap

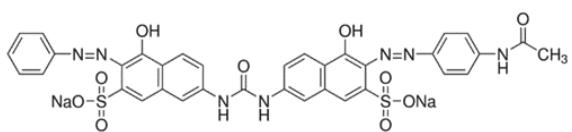


روش هیدرورتمال برای ذرات مکعبی در نظر گرفته شد و پس از تعیین ساختار، از آن‌ها برای رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ استفاده شد و فاکتورهای مختلف از جمله مقدار کاتالیست، زمان، pH و غلظت ماده رنگزا برای حصول بیشترین میزان رنگزدایی، مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

۱-۲- مواد و دستگاه‌ها

نیترات روی $Zn(NO_3)_{2.6H_2O}$ مورد استفاده، از شرکت Analytical Rasayan از شرکت $Zn(CH_3COO)_{2.2H_2O}$ و پلی‌وینیل‌پیرولیدن (جرم مولکولی ۳۰۰۰۰) 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) تعیین ساختار ترکیبات سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, LEO 1455VP) و آنالیز طیفسنجی تبدیل (Perkin-Elmer SPECTRUM ONE) فوریه مادون قرمز (XRD, Philips PW 1730) استفاده شد. به منظور انجام آنالیز پراش اشعه ایکس، از 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

حال در دو ظرف جداگانه با غلظت خاصی که وابسته به ضرایب استوکیومتری واکنش مد نظر است، کاملا حل می‌شوند [۲۴-۲۶]. 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، گلایسین و یا 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 [۲۶، ۲۵]. 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 فوتوكاتالیست‌های مختلف سنتز شده می‌باشد. لذا، بدین منظور، سنتز اکسید روی دوپ شده با منیزیم به سه روش هم‌رسوبی، هیدرورتمال 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



سطح جوانه‌ها، سبب افزایش سرعت رشد جوانه می‌شود.

در این روش پلی‌وینیل‌پیروولیدون به عنوان بازدارنده رشد ذرات کاربرد دارد، به طوری که از سر اکسیژن به Zn^{2+} می‌چسبد و وقتی هیدروکسید سدیم اضافه می‌شود، آئیون‌های هیدروکسیل دور Zn^{2+} که از یک طرف به پلی‌وینیل پیروولیدون متصلند قرار می‌گیرند و به دلیل اینکه از یک طرف به پلی‌وینیل‌پیروولیدون متصل است اجازه رشد نمی‌دهد. همچنین وجود پلیمر خطی به شکل درهم‌تینیده 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 هیدروتومال

در این روش، ابتدا، ۱ g استات روی و ۲ g اوره $CO(NH_2)_2$ تهییه شده از شرکت مرک به ۱۰ mL آب مقطر افزوده شده و پس از حل شدن، به آن، $\frac{1}{3}$ g نیترات منیزیم اضافه گردید، سپس، ۳۰ mL پلی‌اتیلن گلیکول PEG 400 به عنوان عامل فعال سطح، افزوده شد. مخلوط تهییه شده 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، $\frac{1}{5}$ g نیترات منیزیم به همراه ۵ g گلوکز تهییه شده از شرکت مرک به عنوان سوخت و $\frac{1}{10}$ g گلایسین همگی تهییه شده از شرکت مرک به عنوان سوخت، به ۲۰ mL آب مقطر افزوده شد. در این حالت pH محلول $\frac{3}{5}$ می‌باشد. محلول حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در

۲-۲- آزمایشات و روش‌ها

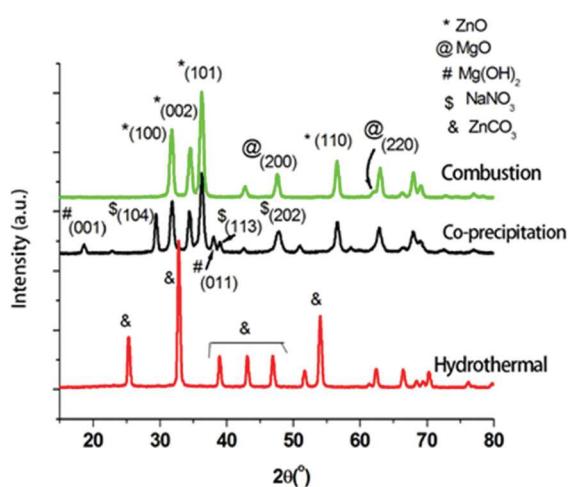
برای تهییه اکسید روی دوب شده با منیزیم، از پیش‌ماده نیترات منیزیم استفاده شد. در هر سه روش سنتز، به نسبت ۱۰ درصد وزنی پیش‌ماده مربوط به روی، از نیترات منیزیم استفاده گردید.

۱-۲- روش هموسوپی

در این روش ۹ g نیترات روی $NO_3 \cdot 2.6H_2O$ ، $Zn(NO_3)_2$ ۳ g نیترات منیزیم $Mg(NO_3)_2$ و ۲ g از پلی‌وینیل‌پیروولیدون 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 $8/5-9$ 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 پلی‌وینیل‌پیروولیدون می‌سوزد و اکسید مهاجرت اتم‌ها به موقعیت‌های گلوبی نفوذ 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 کنترل شده 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



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 ۷۵-۰۰-۸۰، جایه‌جایی پیک مشاهده می‌شود. این موضوع به دوپ شدن منیزیم درون ساختار نسبت داده می‌شود که سبب جایه‌جایی پیک به ۲θ بالاتر می‌گردد و دارای ساختار هگزاگونال می‌باشد [۲۹، ۳۰]. همچنین، اکسید منیزیم موجود در ساختار، با کارت مرجع ۱۲۳۵-۰۰-۱۱ 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 ۶۶۴-۰۰-۰۰۵، مقایسه شدند و نتایج نشان داد که در هر سه پیک، جایه‌جایی 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

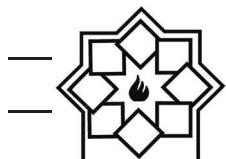
شکل ۳، SEM مربوط به نمونه‌های سنتز شده به روش‌های همرسوبی، هیدروترمال و احتراقی را نشان می‌دهد. در شکل ۳-a، تصویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط

دهمای 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

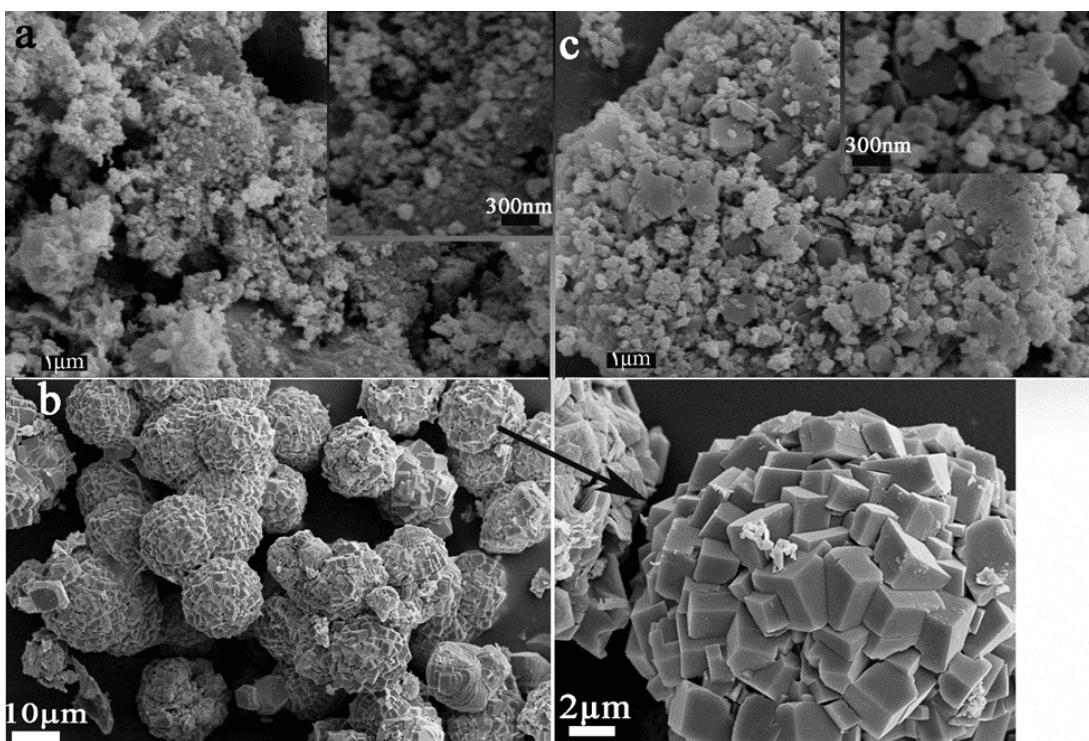
۱-۳- آنالیز و شناسایی

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 Pert-X 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 ۶۶۴-۰۰-۰۵، ۱۴۷۴-۰۰-۵۰، ۲۴۵۳-۰۳۶ و ۱۰۸۲-۲۴۵۳ مخوانی دارد. در این روش، به دلیل گرادیان غلظتی، بخشی از یون‌های منیزیم در ساختار میزبان دوپ شده است و مابقی، به صورت فاز مجزا حضور دارند. بطوریکه، جایه‌جایی پیک‌ها در نمونه مورد نظر، به این امر نسبت داده می‌شود که دلیل بر انبساط فاصله صفحات تحت حضور دوبنت و اعوجاجات و کرنش‌های آن است. نمونه سنتز شده به روش هیدروترمال، شامل فازهای کربنات روی به شماره ۰۲۳-۰۴۳۷ JCPDS و کربنات منیزیم به شماره کارت ۰۱-۰۷۸-۲۴۴۲ JCPDS می‌باشد که هر دو فاز، الگوهای پراش بسیار شبیه به هم داشته و هر دو دارای ساختار رمبوئندرال 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



غلظت بالا، سرعت رشد بر سرعت جوانهزنی پیشی گرفته و مکان‌های کمتر برای آغاز جوانهزنی وجود خواهد داشت، و بنابراین به دلیل افزایش فراینده سرعت رشد، آگلومرهای کروی با اندازه بزرگ ایجاد شده است [۱۸]. همچنین، شکل ۳-۵، SEM مربوط به نمونه سنتزشده 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 سنتزشده به روش احتراقی، اکسید روی است که شبیه به ذرات سنتزشده 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 آگلومرهای تشکیل شده حاوی نانوذرات اکسید روی به شکل کروی هستند. اندازه ذرات بین ۸۰ تا ۱۰۰ نانومتر تخمین‌زده می‌شود. همانطور که در شکل ۳-۵، 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 بالا پیش‌ماده باشد به طوریکه به دلیل



شکل ۳-۵ SEM نمونه تهیه شده به روش (a) احتراقی، (b) هیدروترمال، (c) همرسوبی



^۵ میزان جذب بر حسب طول موج برای رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ mL (۵۰۰) به غلظت ۲۰ mg L^{-۱} و pH=۵/۶۷، توسط ۰/۰۵، ۰/۰۸ و ۰/۱۲ از فوتوكاتالیست سنتزشده به روش همروسوی 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 ۰/۰۸ مشاهده شد و افزایش بیشتر در مقدار فوتوكاتالیست سبب کاهش میزان رنگزدایی گردید. با افزایش مقدار فوتوكاتالیست 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 فوتوكاتالیست نسبت داده می‌شود. نتایج مشابهی در رنگزدایی ردامین بی توسط نانوذرات اکسید روی دوپ شده با منیزیم به روش همروسوی مشاهده گردید [۲۱].

از دیگر فاكتورهای بسیار مهم در رنگزدایی رنگزاهای pH می‌باشد، لذا، بدین جهت pHهای ۳، ۹ و pH محلول رنگزا بدون افزودن اسید و باز اضافی به عنوان یک فاكتور موثر در رنگزدایی ۵۰۰ mL از رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ با غلظت mg UV^{-۱} و مقدار فوتوكاتالیست ۰/۰۸ تحت تابش نور بررسی گردید.

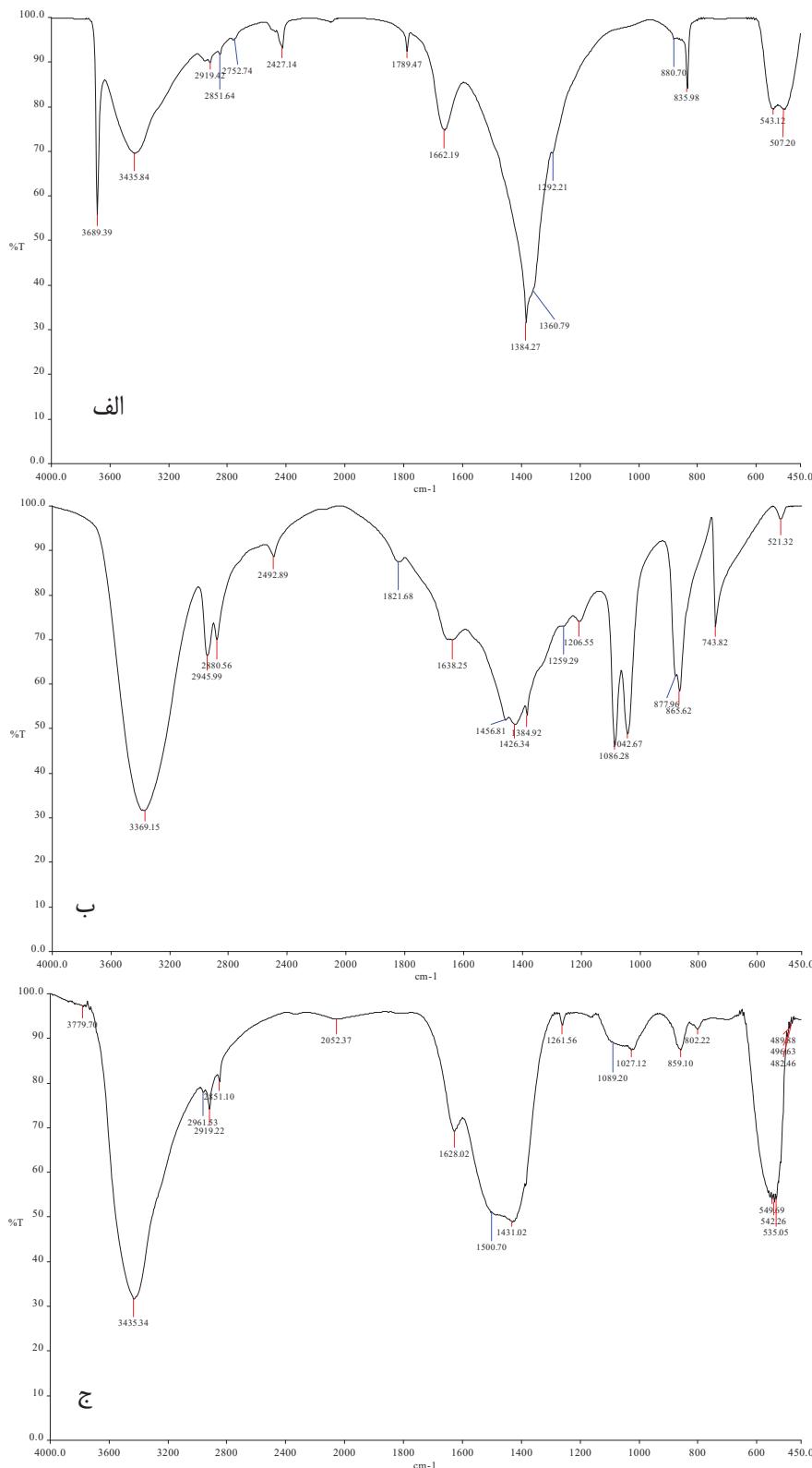
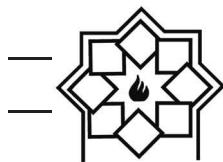
نتایج به دست آمده در شکل ^۶ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که در pH ۹، کمترین میزان دافعه وجود دارد و در نتیجه مقدار کافی از آئیون‌های هیدروکسیل ایجاد می‌شوند که به رادیکال‌های هیدروکسیل تبدیل شده و بیشترین میزان رنگزدایی در این pH حاصل می‌شود.

شکل ^۴، طیف IR مربوط به نمونه‌های سنتز شده به روش همروسوی، هیدروترمال و احتراقی را نشان می‌دهد. باند مشاهده شده در ۵۴۲ cm^{-۱} به دلیل حضور اکسید فلزی (ZnO) ایجاد شده و بنابراین تشکیل ZnO را تأیید می‌کند [۳۱]. باند مشاهده شده در ۵۴۲ cm^{-۱} در نمونه سنتزشده به روش احتراقی، دارای شدت بیشتری نسبت به پیک مشابه در روش همروسوی و هیدروترمال می‌باشد که نشانگر سنتز صحیح اکسید روی در نمونه مربوطه می‌باشد. جذب بزرگ در ۱۶۶۲، ۱۶۳۸ و ۱۶۲۸ cm^{-۱} به دلیل حالت‌های ارتعاشی خمشی و باندهای ۳۴۳۵ و ۳۳۶۹ cm^{-۱} مربوط به حالت‌های ارتعاشی کششی آب و گروه‌های هیدروکسیل بر روی سطح نمونه مربوط می‌شود [۲۲]. باندهای ظاهر شده در ۱۲۵۹، ۱۰۴۲ و ۱۰۲۷ cm^{-۱} به حالت C-H خمشی و باندهای ۲۹۱۹ و ۲۹۴۵ cm^{-۱} به C-H کششی نسبت داده می‌شود. باندهای ۱۲۹۲ cm^{-۱} و ۱۲۶۱ به حالت ارتعاشی کششی ظاهر شده در ۱۴۲۶ cm^{-۱} و ۱۴۳۱ به حالت Mg-O نسبت داده می‌شود [۳۳، ۳۴].

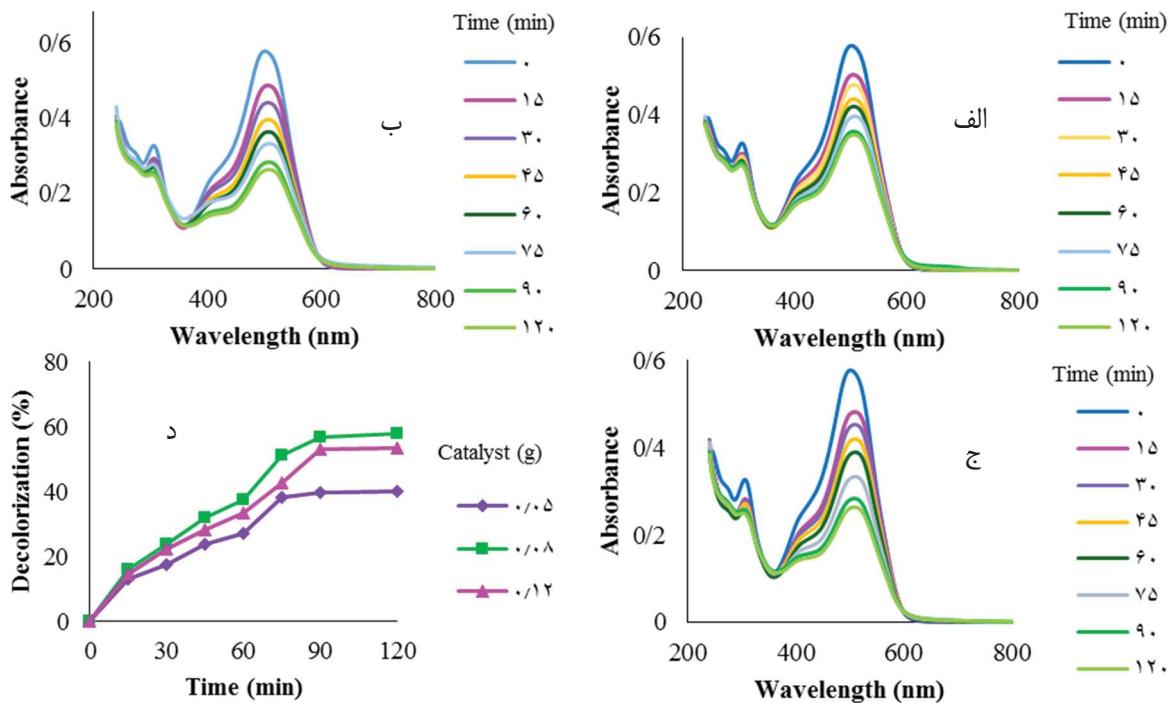
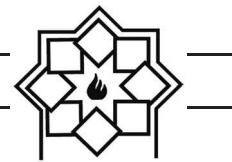
۲-۳-بررسی فرایند رنگزدایی فوتوكاتالیستی

۲-۳-۱-مطالعه خواص رنگزدایی فوتوكاتالیستی نمونه تهیه شده به روش همروسوی

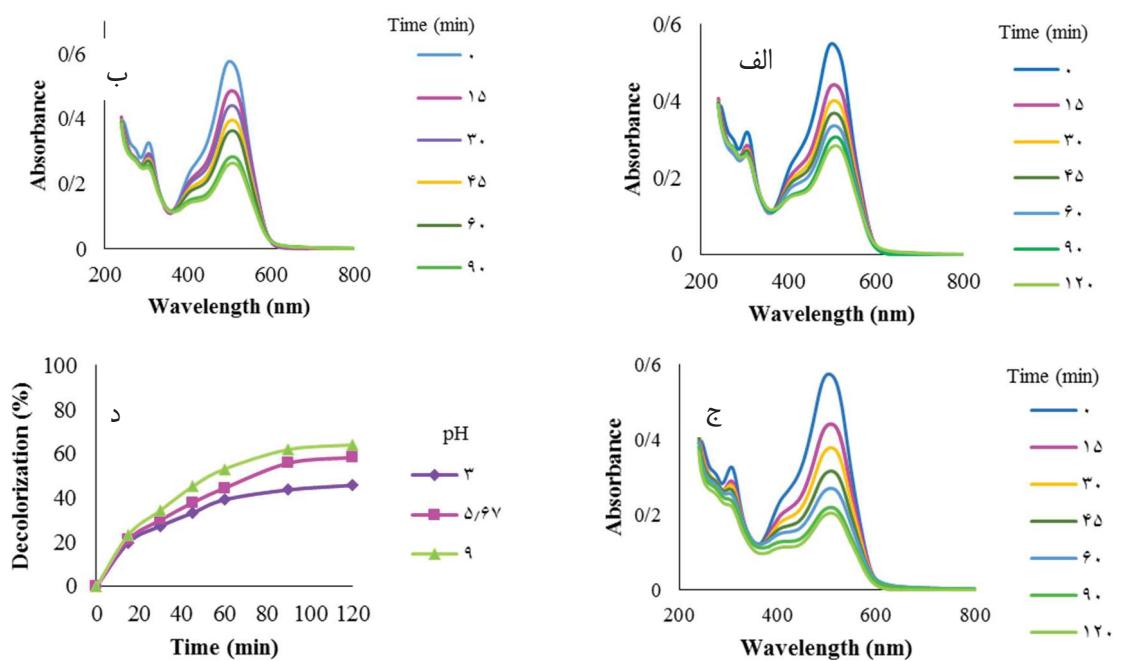
در این مرحله برای بررسی اثر فوتوكاتالیستی نمونه‌های سنتز شده، از رنگزای مستقیم قرمز ۲۳، استفاده گردید و فاكتورهای موثر بر رنگزدایی رنگزا مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور برای بررسی اثر فوتوكاتالیستی، مقدار فوتوكاتالیست، pH، زمان و غلظت ماده رنگزا مورد بررسی قرار گرفت. در شکل



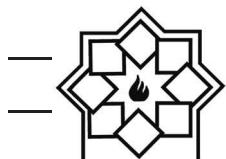
شکل ۴- طیف IR اکسید روی دوپ شده با منیزیم سنتز شده به روش های مختلف (الف) همرسوبی، (ب) هیدرورتمال، (ج) احتراقی



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



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



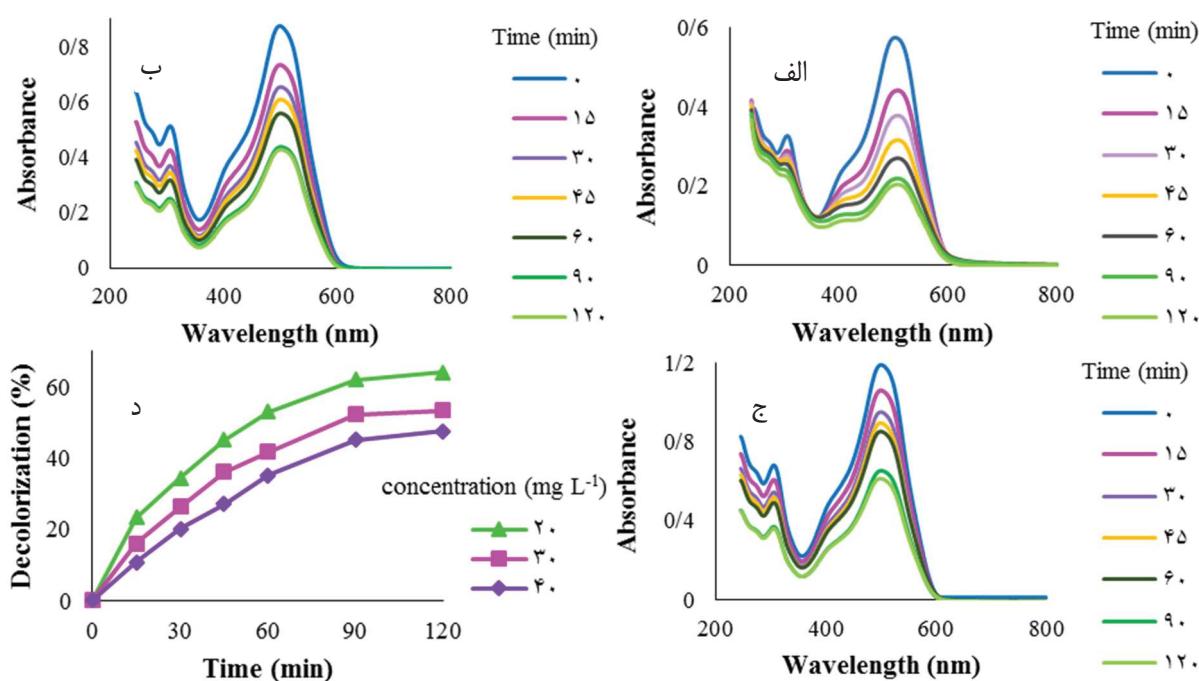
در غلظت ماده رنگزا، سبب کاهش میزان رنگزدایی می‌گردد. به منظور بررسی اثر جذب سطحی فوتوکاتالیست، آزمون‌های فوق در عدم حضور اشعه ماوراء بینش انجام شد و میزان جذب سطحی $25/36\%$ پس از 120 min برای مقدار $0/08\text{ mg L}^{-1}$ از فوتوکاتالیست در pH ۷ محلول رنگزا با غلظت 500 mL^{-1} مشاهده شد.

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

برای تعیین اثر فوتوکاتالیستی نمونه سنتز شده به روش هیدروترمال، از رنگزایی 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 بدست 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، 500 mL از رنگزایی مستقیم قرمز ۲۳ با غلظت‌های $0/08\text{ mg L}^{-1}$ و ۳۰ mg L^{-1} در pH بهینه ۹ و مقدار فوتوکاتالیست $۰-۱۲۰\text{ min}$ تحت تابش نور UV واقع شد و میزان رنگزدایی در زمان‌های $۰-۱۲۰\text{ min}$ 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

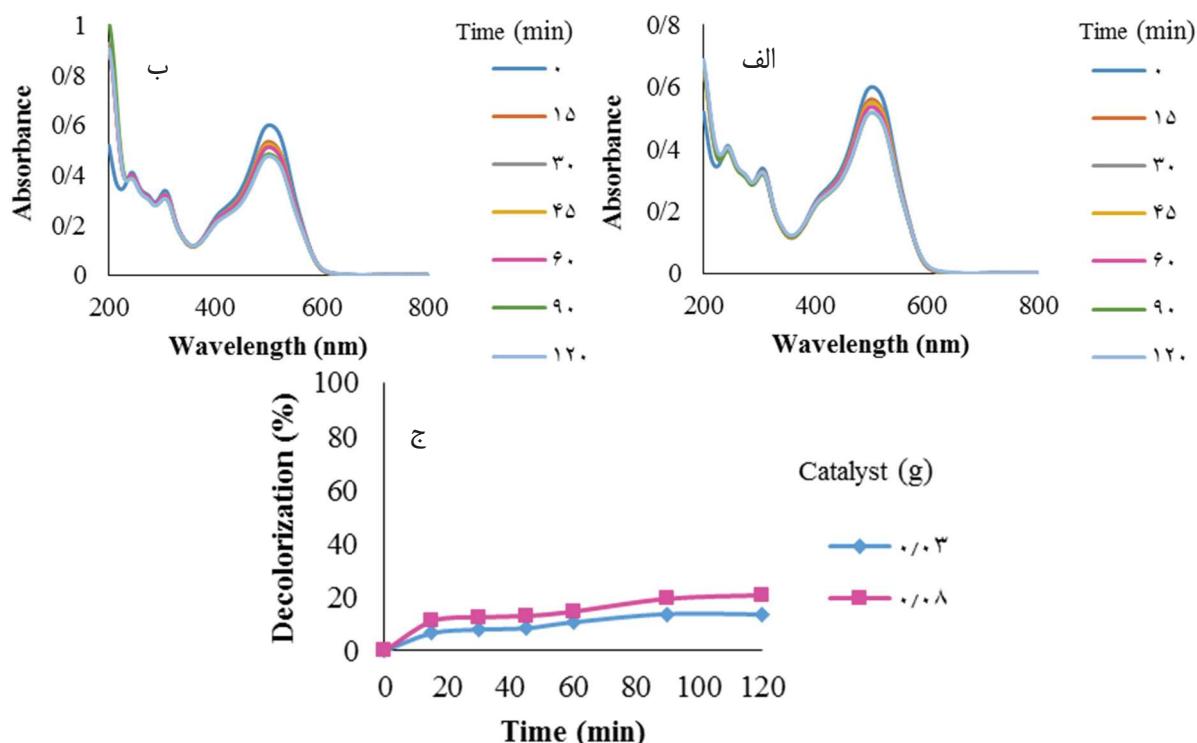


شکل ۷- رنگزدایی غلظت‌های مختلف رنگزایی مستقیم قرمز ۲۳ توسط فوتوکاتالیست سنتز شده به روش هم رسوی
الف) 20 mg L^{-1} (ب) 30 mg L^{-1} (ج) 40 mg L^{-1} (د) بررسی اثر میزان غلظت بر رنگزدایی.

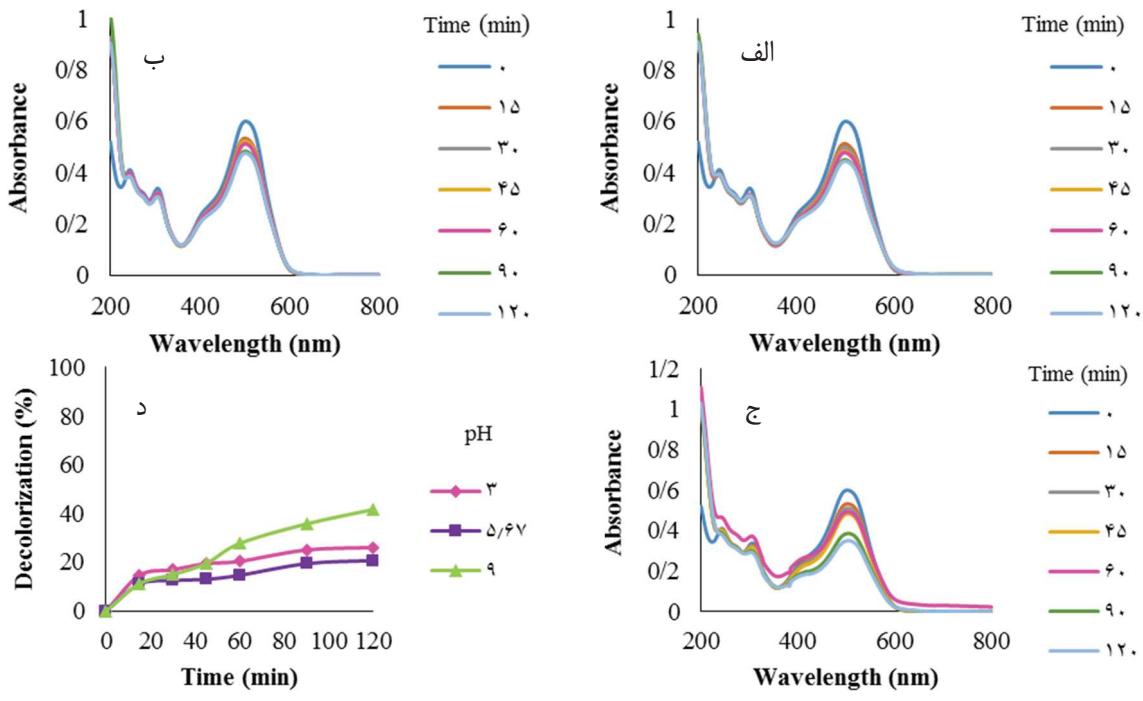
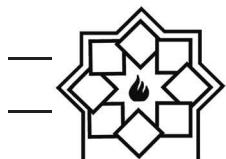


با افزایش بیشتر در مقدار فتوکاتالیست، میزان رنگزدایی ثابت مانده و یا کاهش می‌یابد که این موضوع به نفوذ کمتر اشعه UV در محلول ماده رنگرا نسبت داده می‌شود [۳۶]. از دیگر فاکتورهای بسیار مهم در رنگزدایی رنگراها، pH می‌باشد، لذا pHهای ۹، ۳ و pH محلول رنگرا بدون افزودن اسید و باز اضافی به عنوان یک فاکتور موثر در رنگزدایی اسید ۵۰۰ mL از رنگرای مستقیم قرمز ۲۳ با غلظت ۲۰ mg L^{-۱} و مقدار فتوکاتالیست ۰/۰۸ g تحت تابش نور UV بررسی گردید. نتایج بدست آمده در شکل ۹، نشان داده شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که بهترین pH برای رنگزدایی موثر رنگزای مستقیم قرمز ۲۳، pH ۹ می‌باشد.

مقدار فتوکاتالیست، pH، غلظت ماده رنگرا و زمان مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۸ میزان جذب بر حسب طول موج برای رنگزدایی رنگرای مستقیم قرمز ۲۳ (۵۰۰ mL) به غلظت ۰/۰۸ g و pH = ۵/۶۷ توسط ۰/۰۳ g از فتوکاتالیست 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 فتوکاتالیست معادل ۰/۰۸ g مشاهده شد. با افزایش مقدار فتوکاتالیست، تعداد سایت‌های فعال بر روی سطح فتوکاتالیست افزایش یافته، به طوریکه، تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل افزایش پیدا می‌کند و در نتیجه، میزان رنگزدایی افزایش می‌یابد.



شکل ۸- رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ توسط فتوکاتالیست سنتز شده به روش هیدروترمال با مقادیر مختلف فتوکاتالیست
 (الف) g ۰/۰۳ (ب) g ۰/۰۸ (ج) بررسی اثر مقدار فتوکاتالیست بر رنگزدایی



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

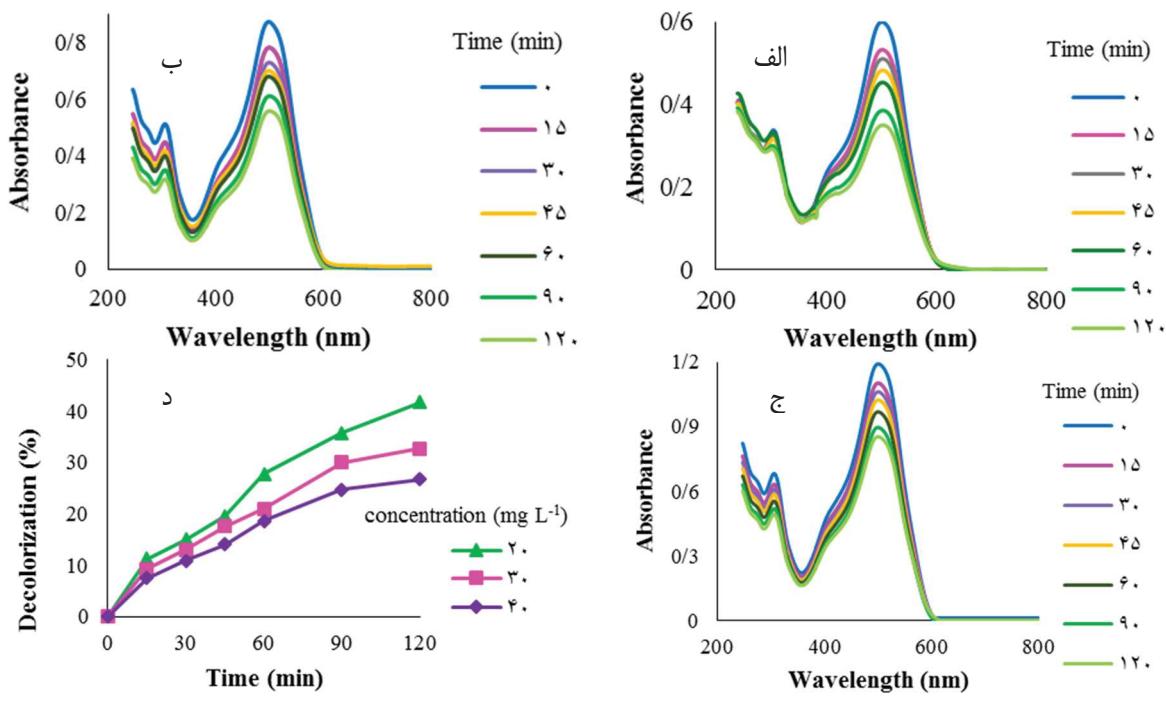
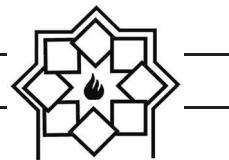
به غیر قابل دسترس بودن سایتها فوتوكاتالیست در اثر جذب سطحی مولکول‌های ماده رنگزا نسبت داده می‌شود. به طوریکه، سرعت نفوذ نور در اثر تجمع مولکول‌های ماده رنگزا کاهش می‌یابد و در نتیجه سبب کاهش میزان رنگزدایی می‌گردد [۳۷].

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

اثر فوتوكاتالیستی نمونه سنتزشده 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 فوتوكاتالیست 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 فوتوكاتالیست در pH خود محلول رنگزا با غلظت 20 mg L^{-1} (500 mL) مشاهده شد. در اینجا نیز، غلظت‌های مختلف ماده رنگزا (20 mg L^{-1} ، 30 mg L^{-1} و 40 mg L^{-1}) برای رنگزدایی 500 mL از رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ در pH ۹ و مقدار فوتوكاتالیست $0/08 \text{ g}$ بررسی واقع شد و میزان رنگزدایی، تحت تابش نور UV در زمان‌های $0-120 \text{ min}$ 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



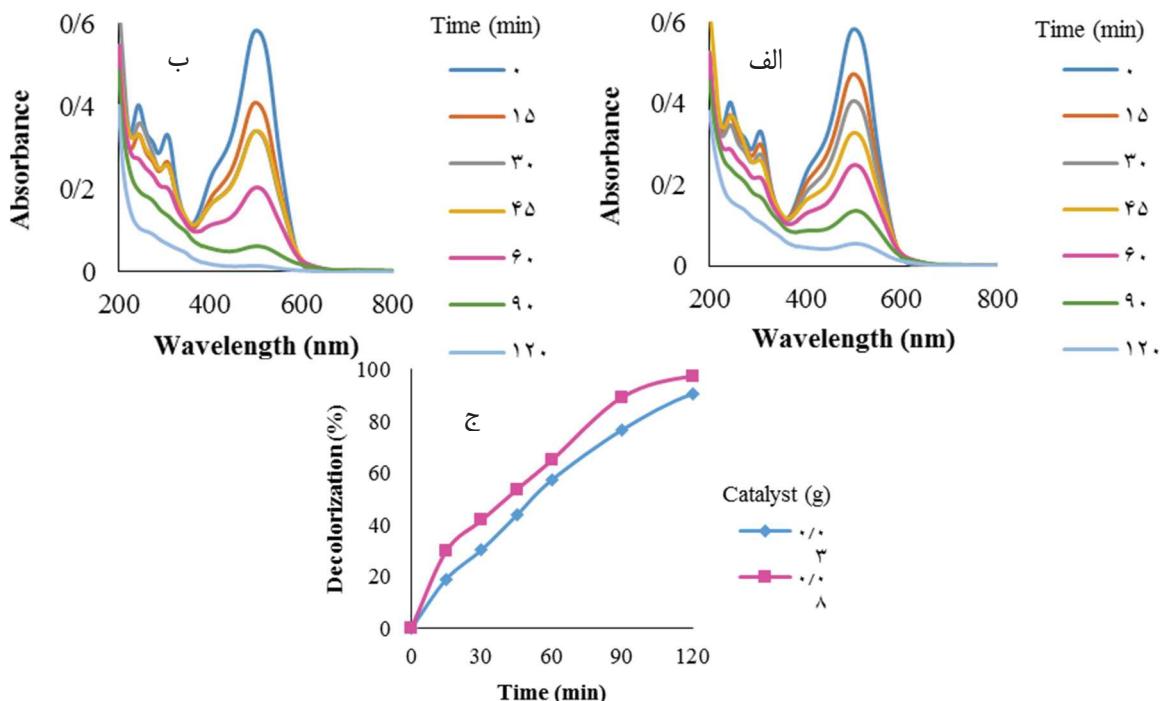
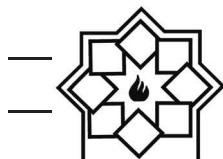
شکل ۱۰- رنگزدایی غلظت‌های مختلف رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ توسط فوتوكاتالیست سنتز شده به روش هیدروترمال (الف)
(d) بررسی اثر میزان غلظت بر رنگزدایی (ج) ۳۰ mg L⁻¹ (ب) ۲۰ mg L⁻¹

شده است.
نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که بهترین pH برای رنگزدایی موثر رنگزای مستقیم قرمز ۲۳، در همه زمان‌ها pH ۹ می‌باشد، اگرچه در ۳ pH، نیز بعد از زمان ۱۲۰ دقیقه مقدار رنگزدایی مطلوب 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 ۹۶/۲۲٪ در pH ۹ حاصل شده است.
با افزایش pH محلول از ۳ به ۹، میزان رنگزدایی فوتوكاتالیستی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ افزایش می‌یابد، زیرا حفره ایجاد شده در باند والانس فوتوكاتالیست در اثر واکنش با آنیون‌های هیدروکسیل به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌شود.

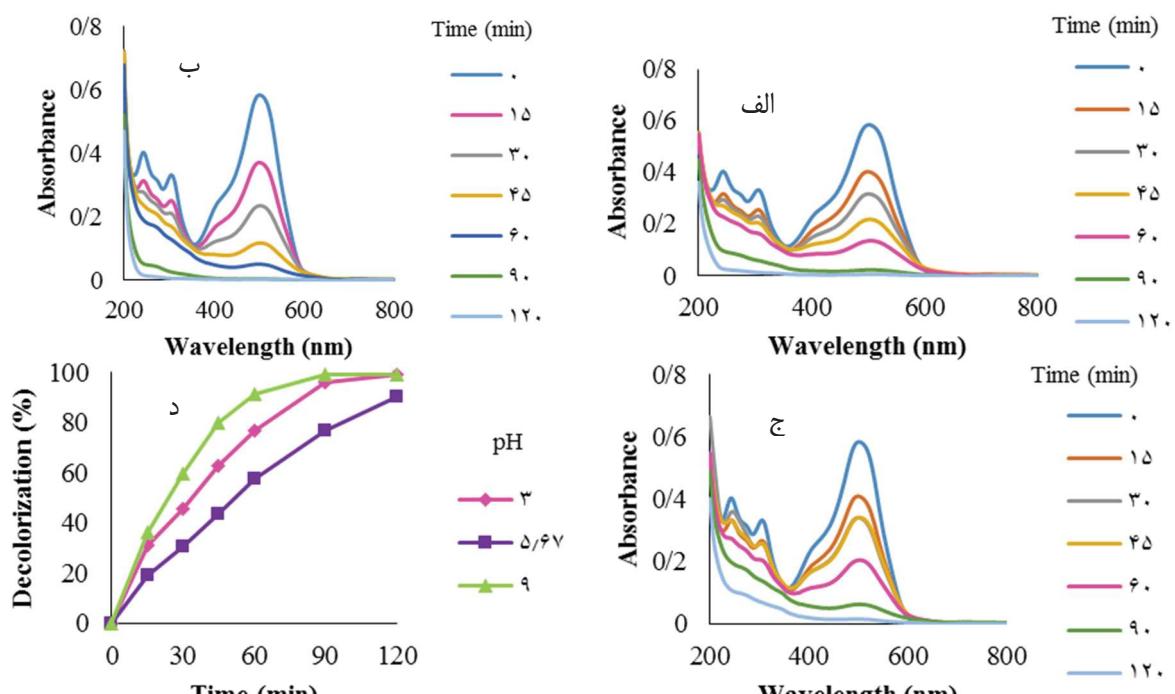
در شکل ۱۱، میزان جذب بر حسب طول موج برای رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ (۵۰۰ mL) به غلظت ۲۰ mg L⁻¹ و pH= ۵/۶۷ میزان جذب از ۰/۰۸ تا ۰/۰۳ افزایش می‌یابد و بیشترین میزان رنگزدایی به روش احتراقی آمده است.

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

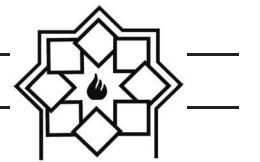
به منظور بررسی اثر pH، pHهای ۳، ۹ و pH محلول رنگزای بدون افزودن اسید و باز اضافی به عنوان یک فاکتور موثر در رنگزدایی ۵۰۰ mL از رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ با غلظت ۲۰ L⁻¹ و مقدار فوتوكاتالیست ۰/۰۸ تحت تابش نور UV بررسی گردید. نتایج به دست آمده در شکل ۱۲، نشان داده



شکل ۱۱- رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ توسط فوتوکاتالیست سنتز شده به روش احتراقی با مقادیر مختلف فوتوکاتالیست (الف)
بررسی اثر مقدار فوتوکاتالیست بر رنگزدایی (ب) ۰.۰۳g (ج) ۰.۰۸g (د) ۰.۱g

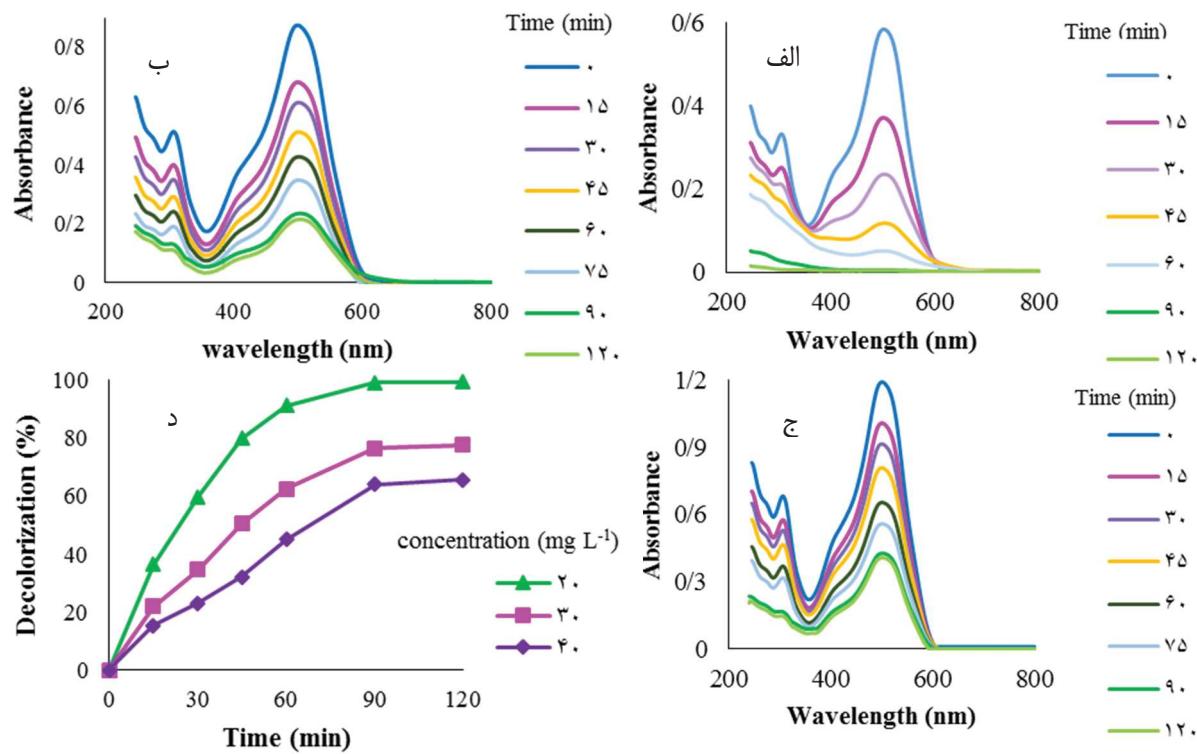


شکل ۱۲- رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ توسط فوتوکاتالیست سنتز شده به روش احتراقی با مقادیر مختلف pH (الف) ۳ (ب)
بررسی اثر مقدار pH بر رنگزدایی (ج) ۹ (د) ۵/۶۷ (ه) ۰.۱g



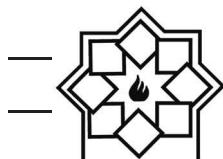
به همین دلیل در pHهای اسیدی رنگزا به میزان بیشتری بر روی سطح فتوکاتالیست جذب شده و شرایط را برای حذف فتوکاتالیستی مساعد می‌نماید. بدین منظور، در pHهای اسیدی و خنثی نیز، با گذشت زمان میزان رنگزدایی فتوکاتالیستی افزایش می‌یابد [۳۸]. به منظور بررسی فاکتور غلظت ماده رنگزا، شرایط بهینه حاصل شده از مراحل پیش، برای رنگزدایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ با غلظت‌های رنگزایی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ 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 ۲۰، ۳۰ و ۴۰، پس از ۱۲۰ min، به ترتیب مقادیر ۷۷/۷، ۹۹/۳۹٪ و ۶۵/۸٪

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



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

(ب) ۲۰ mg L⁻¹ (ج) ۳۰ mg L⁻¹ (د) ۴۰ mg L⁻¹ بررسی اثر میزان غلظت بر رنگزدایی



می شود (شکل ۱۴).

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

- 1) $Mg-ZnO + hu \rightarrow Mg-ZnO (h^+ VB + e^- CB)$
- 2) $h^+ VB + e^- CB \rightarrow heat$
- 3) $Mg-ZnO (e^- CB) + O_2 \rightarrow Mg-ZnO + O_2^- \cdot$
- 4) $Mg-ZnO (h^+ VB) + OH^- \rightarrow Mg-ZnO + OH^- \cdot$
- 5) Dye + OH \rightarrow degradation product
- 6) Dye + $O_2^- \cdot$ \rightarrow degradation product

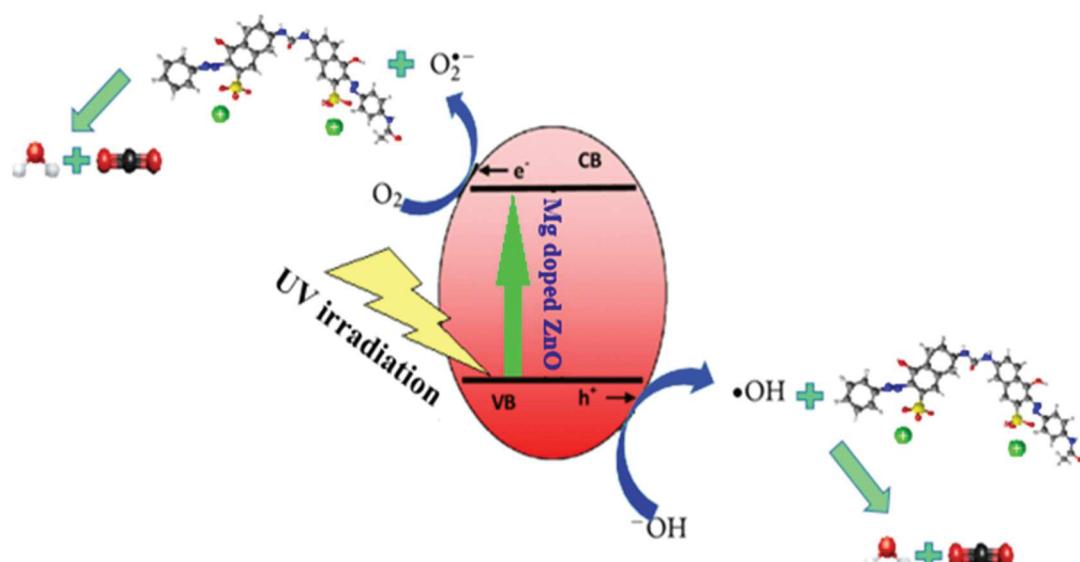
۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، از سه روش همرسوبی، هیدروترمال و احتراقی برای تهییه اکسید روی دوپ شده با منیزیم استفاده گردید و کاربرد نمونه های تهییه شده در رنگزدایی فوتوكاتالیستی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ مورد مطالعه واقع شد.

در شرایط بهینه به دست آمد. میزان جذب سطحی فوتوكاتالیست در عدم حضور اشعه ماوراء بنفش نیز مورد بررسی قرار گرفت و میزان ۱۱/۸۳٪ از ۱۲۰ min پس از ۰/۰۳ g از فوتوكاتالیست در pH خود محلول رنگزا با غلظت ۲۰ mg L⁻¹ (۵۰۰ ml) مشاهده شد.

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

Mg-ZnO سنتز شده به روش احتراقی، یک فوتوكاتالیست 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 hu که با انرژی گاف نوار نیمه هادی مطابقت دارد به آن برخورد کند سبب انتقال یک الکترون از باند والنس به باند هدایت می شود و یک حفره در باند والنس بر جای می گذارد. این الکترون و حفره ایجاد شده مسئول ادامه واکنش های فوتوكاتالیستی می باشند به طوری که در نهایت محصولات تجزیه شده نظیر آب و دی اکسید کربن حاصل



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



- [4] F. Rahman, "Zinc oxide light-emitting diodes: a review", *Optical Engineering*, Vol. 58, pp. 010901-1-0109020, 2019.
- [5] M. HosseiniNezhad, 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. Reschchikov, 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. Sutherlin, U. Butt, R.R. Ozer, "Systematic study of the structure–property relationships of branched hierarchical TiO₂/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

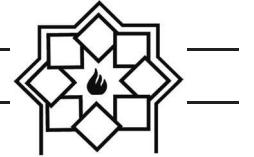
کمترین میزان رنگزدایی برای نمونه تهیه شده به روش هیدروترمال مشاهده گردید. به طوریکه، نمونه تهیه شده به این روش، دارای فاز کربنات روی دوبشده با کربنات منیزیم می‌باشد و عدم میزان رنگزدایی مناسب توسط این فتوکاتالیست (۴۱/۶۷٪) در مقایسه با سایر موارد، به عدم تشکیل اکسید روی نسبت داده می‌شود. نمونه سنتز شده به روش هم‌رسوبی، علاوه بر اکسید روی، حاوی فازهای نیترات سدیم و هیدروکسید منیزیم می‌باشد، لذا، به دلیل تشکیل فتوکاتالیست اکسید روی، میزان رنگزدایی فتوکاتالیستی آن در pH ۹ معادل ۶۱/۹۳٪ به دست آمد. با توجه به اینکه، نمونه سنتز شده به روش احتراقی، دارای مقدار تقریبی ۰٪ اکسید روی و ۱۰٪ اکسید منیزیم می‌باشد، به همین دلیل، بالاترین میزان تخریب فتوکاتالیستی رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ توسط نانوذره فومی سنتز شده به روش احتراقی با درصد رنگزدایی ۹۹/۲۲٪ در pH ۹ پس از ۹۰ دقیقه حاصل گردید. لذا، روش احتراقی به عنوان روشی ساده و ارزان برای سنتز منیزیم دوبشده در اکسید روی با درصد رنگزدایی حداقلی پیشنهاد می‌گردد.

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. ملاحسی، "سنتز، شناسایی و بررسی خواص نوری و فتوکاتالیستی نانو اکسیدهای 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.
- [26] س. رسولی، ا. اعرابی، ش. جبلی معین، "تهیه نانو رنگدانه سبز اکسید روی تقویت شده با کبالت به روش احتراقی"، علوم و فناوری رنگ، جلد ۵ (۲)، صفحه ۱۱۷-۱۳۹، ۱۱۱۰.
- [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. Yilmaz, 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, "Mg_xZn_{1-x}O 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. Tayebee, 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. Binacian, 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-Limae^{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.