



سنتز سبز نانوذرات اکسید روی از طریق تجزیه حرارتی کمپلکس روی به دست آمده از فنیل آلانین

مهرناز قراگوزلو^{۱*}، ساناز نقیبی^{۲،۳}

۱- استادیار، گروه پژوهشی نانومواد و نانوپوشش‌ها، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵
۲- استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرضا، شهرضا، ایران، صندوق پستی: ۳۱۱-۸۶۱۴۵
۳- مرکز تحقیقات شیمی رازی واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، ایران، صندوق پستی: ۳۱۱-۸۶۱۴۵
تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۲/۲۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۶/۲۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۶/۱۰/۲۵

چکیده

در این تحقیق با بکارگیری روش شیمی سبز و استفاده از اسید آمینه فنیل آلانین، نانوذرات اکسید روی فرآوری شدند. در این راستا ابتدا ترکیبات اولیه فنیل آلانین، نمک سولفوسالیسیل آلدهید سدیم و استات روی بصورت جداگانه در آب حل شدند. محلول‌های حاصل ترکیب و نگهداری شدند تا رسوب‌گذاری نماید. رسوب حاصل با عنوان کمپلکس روی تحت عملیات حرارتی قرار گرفت تا اکسید روی بدست آید. نتایج آنالیز حرارتی نشان داد تغییرات فازی در محدوده‌ی دمایی ۴۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد واقع می‌شود لذا به منظور بررسی دمایی کلسیناسیون، دو دمایی ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد برای کلسیناسیون انتخاب شد. هر دو نمونه حاوی اکسید روی بدون ناخالصی بود اما افزایش دما منجر به تشدید شدت پیک‌ها و درجه‌ی بلورینگی گردید. تصاویر میکروسکوپی نشان داد افزایش دما باعث افزایش اندازه ذرات و کیفیت تصاویر می‌شود. در مجموع افزایش دما باعث رشد صفحات بلوری در ذرات شده و به همین دلیل کیفیت تصاویر بدست آمده با افزایش دما افزایش یافته است. همین امر در خواص نوری نمونه‌ها نیز دیده می‌شود به گونه‌ای که میزان شدت تابش فوتولومینوسنس از حدود ۳/۵ کاندلا در نمونه دما پایین به بیش از ۶ کاندلا در نمونه دما بالا افزایش می‌یابد. از سوی دیگر میزان جذب در نمونه فرآوری شده در دمای بالاتر، نزدیک به ۲۰ درصد بیشتر است. واژه‌های کلیدی: نانوذرات اکسید روی، روش شیمی سبز، فنیل آلانین، تخریب حرارتی.

Green Synthesis of ZnO Nanoparticles via Thermal Decomposition of Zn-Complex Achieved from Phenylalanine

M. Gharagozlou^{*1}, S. Naghibi^{2,3}

- 1- Department of Nanomaterials and Nanotechnology, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran
2- Department of Materials Engineering, Islamic Azad University, Shahreza Branch, P.O. Box: 86145-311, Shahreza, Iran.
3- Razi Chemistry Research Center (RCRC), Shahreza Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 86145-311, Shahreza, Iran.

Received: 16-05-2017

Accepted: 16-09-2017

Available online: 15-01-2018

Abstract

In this research, ZnO NPs were synthesized via a green chemistry method using phenylalanine. At the first step, phenylalanine, 5-sulfosalicylaldehyde sodium salt, and zinc acetate dehydrate were separately solved in water. The obtained solutions were then mixed and stirred to appear white sediment. This compound was calcined to synthesis ZnO powder. The STA results showed that phase transformation was accomplished in the temperature range of 400-500 °C; therefore the firing temperatures were selected as 400 and 500 °C. Both of the samples consisted of ZnO phase without impurity, whereas peaks intensity and degree of crystallinity increased by increasing the calcination temperature. Microscopic images showed that particle size and image quality were improved by temperature increasing. This phenomenon led to improve the optical properties of the synthesized sample. The absorbance and photoluminescence were intensified by increasing the calcination temperature. *J. Color Sci. Tech.* 11(2018), 257-263©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: ZnO Nanoparticles, Green chemistry method, Phenylalanine, Thermal decomposition.

*Corresponding author: gharagozlou@icrc.ac.ir

۱- مقدمه

در دمای اتاق و از طریق واکنش استات روی و یک عصاره گیاهی انجام شده است. نتایج پراش اشعه ایکس این موضوع را تایید می‌نماید. اندازه ذرات بدست آمده بر اساس نتایج مشاهدات میکروسکوپی در حدود ۲۵۰ نانومتر تخمین زده شد [۱۷].

در این تحقیق در نظر است نانوذرات اکسید روی با استفاده از روش شیمی سبز و با بکارگیری اسید آمینه فنیل آلانین فرآوری شوند. در این راستا استات روی دو ظرفیتی به عنوان پیش‌ماده حاوی یون روی استفاده شد. این پیش‌ماده در مرحله نخست تبدیل به محصول میانی کمپلکس شیف باز روی^۱ می‌شود و سپس از طریق عملیات حرارتی، نانوذرات اکسید روی بلوری می‌گردند. استفاده از این روش با استفاده از اسیدآمینه فنیل آلانین تا بحال مورد بررسی قرار نگرفته و برای اولین بار در اینجا گزارش می‌شود.

۲- بخش تجربی

مواد اولیه مورد استفاده شامل استات روی آبدار (Zinc (II) acetate dehydrate, $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot (H_2O)_2$), فنیل آلانین (Phenylalanine, $C_9H_{11}NO_2$) و ۵-سولفوسالیسیل آلدهید سدیم (5-sulfosalicylaldehyde sodium, $5NaO_5S$) بوده و همگی مواد از شرکت مرک تهیه شد. در قدم اول کمپلکس شیف باز روی فرآوری شد. به این منظور سه محلول به صورت جداگانه آماده‌سازی گردید. فنیل آلانین با نسبت وزنی ۱ به ۲ در آب گرم با دمای $70^\circ C$ حل شد. همچنین نمک سولفوسالیسیل آلدهید سدیم با همان نسبت ۱ به ۲ در آب حل شد. محلول نهایی با مخلوط نمودن استات روی و آب با نسبت وزنی ۱ به ۴ به دست آمد. مقادیر مساوی از دو محلول اول با هم مخلوط شده و به مدت یک ساعت تحت هم‌زن مغناطیسی با شدت بالا قرار گرفت. محلول بدست آمده بصورت تدریجی به محلول استات روی و با نسبت وزنی ۶ به ۵ اضافه شده و تحت هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت. پس از مدت کوتاهی pH محلول با استفاده از هیدروکسید سدیم بر روی عدد ۷ تنظیم شد و محلول تا رسیدن به دمای $70^\circ C$ گرم و به مدت ۲۴ ساعت تحت هم‌زدن قرار گرفت. پس از گذشت این مدت، رسوب سفید رنگی در محلول ایجاد شده و در ته ظرف جمع می‌شود. این رسوب از طریق گذر دادن محلول از کاغذ صافی جداسازی شد. این رسوب در دمای $150^\circ C$ خشک و سپس در دو دمای متفاوت $400^\circ C$ و $500^\circ C$ با هدف بررسی تاثیر دمای عملیات حرارتی بر ویژگی‌های نهایی، کلسینه شد.

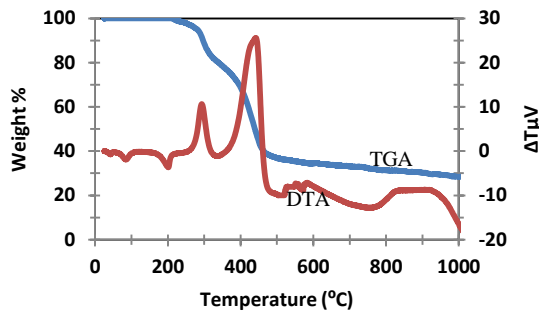
نمونه‌های پودری به دست آمده پس از کلسیناسیون، با استفاده از روش‌های معمول مورد مطالعه قرار گرفتند و علاوه بر شناسایی ویژگی‌های نهایی پودر سنتز شده، تاثیر دمای کلسیناسیون نیز بررسی شد. ترکیب فازی به وسیله روش پراش پرتو ایکس

نانوذرات سرامیکی به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردی که از خود نشان می‌دهند به شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند و با اهداف متفاوت به کار گرفته شده‌اند. از این میان اکسید روی به عنوان یک سرامیک اکسیدی با توجه به ویژگی‌های ساختاری با عناوین حس گر گاز [۱]، سلول خورشیدی و در مصارف زیست‌فناوری مورد استفاده قرار گرفته و گزارش شده است. سنتز نانوذرات اکسید روی با روش‌های مختلف انجام شده که از آن جمله می‌توان به سل-ژل [۲]، سل-ژل هیدروترمال [۳]، هم‌رسوبی [۴]، روش‌های شیمیایی تحت تابش پرتو فرابنفش [۵] و آسیاب ماهواره‌ای [۶، ۷] اشاره نمود. چهار روش اول که جزء روش‌های شیمیایی به شمار می‌روند معمولاً مبتنی بر بسترهای اسیدی، بازی و یا الکلی هستند و به همین دلیل مواد جانبی این فرآیندها برای محیط‌زیست مخرب بوده و می‌تواند در مقیاس صنعتی مشکل آفرین باشند. به منظور رفع این موانع، روش‌های دوست‌دار محیط‌زیست یا روش‌های سبز مورد توجه قرار گرفته و برای سنتز انواع مواد به کار رفته‌اند. در این روش‌ها معمولاً از آب به عنوان بستر انجام واکنش‌ها استفاده می‌شود و سایر مواد نیز به گونه‌ای انتخاب می‌شوند که به راحتی در آب حل شوند و محصولات جانبی بی‌خطری داشته باشند [۸]. گزارش‌های متعددی بر استفاده از روش‌های سبز برای سنتز نانوذرات اکسید روی ارائه شده است. در یک روش ساده این ماده در یک سلول هیدروالکترونیک و بدون نیاز به الکترولیت و جریان خارجی سنتز شده است [۹]. همچنین فرآوری اکسید روی از گیاهان نیز به عنوان روش‌های سبز شناخته می‌شود [۱۰]. در گزارش‌های دیگری اکسید روی با استفاده از اسیدهای آمینه‌ای مانند ال-لوسین [۱۱]، ال-آلانین [۱۲] و گلايسین [۱۳] سنتز شده است. نتایج این تحقیقات نشان داده است که استفاده از اسیدهای آمینه در سنتز سبز اکسید روی مثرتر بوده و می‌تواند در کاربردهای صنعتی نیز بکار گرفته شود.

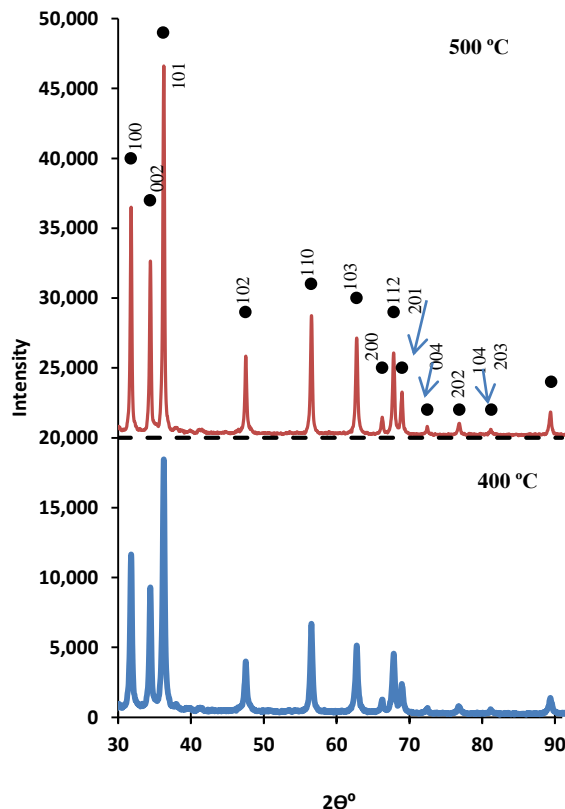
فرآوری زیستی نانو ذرات به روش‌هایی اطلاق می‌شود که با استفاده از میکروارگانیسم‌ها و گیاهان و بدون استفاده از مواد خطرناک به سنتز مواد اقدام می‌شود و محصول بدست آمده دارای کاربردهای زیست پزشکی خواهد بود [۱۴]. در تحقیق دیگری، نانوذرات اکسید روی از طریق تجزیه استات روی به کمک تابش امواج فرابنفش در حضور یک مایع یونی و یک حلال زیست‌سازگار فرآوری شدند. پودر سنتز شده دارای خاصیت ضدباکتری مناسبی بوده و از دیدگاه ترکیب فازی و شکل مورد تایید می‌باشد [۱۵]. سهراب نژاد و همکارانش با استفاده از یک روش زیست‌سازگار ترکیب نقره و اکسید روی را در مونتوریلونیت سنتز کردند. نتایج نشان می‌دهد، شرایط مورد فرآوری منجر به سنتز این ماده سرامیکی با کیفیت بالا شده است [۱۶]. تیم مطالعاتی دیگری اخیراً گزارشی مبنی بر سنتز نانوذرات روی منتشر نموده است. در این میان، سنتز

1- Zn Schiff base complex

محاسبه شد. اعداد نشان می‌دهد که درجه بلورینگی نمونه فرآوری شده در دمایی 400°C در حدود ۶۵ درصد می‌باشد در حالی که کلسینه کردن در دمای 500°C باعث افزایش آن تا حدود ۸۲ درصد شده است. این افزایش موید افزایش کیفیت آرایش صفحات بلوری در بلورهای اکسید روی می‌باشد. هر چقدر درجه بلورینگی در یک ماده بالاتر باشد خواص ناشی از ساختار آن قوی‌تر ظاهر خواهند شد.



شکل ۱: منحنی TGA و DTA مربوط به کمپلکس روی به عنوان محصول میانی به منظور دستیابی به اکسید روی.



شکل ۲: الگوی XRD نانوذرات سنتز شده در دمای (الف) 400°C و (ب) 500°C ، دایره‌های مشکی نشان دهنده موقعیت پیک‌های استاندارد اکسید روی با شماره کارت ۷۰۴-۷۶-۱ می‌باشند.

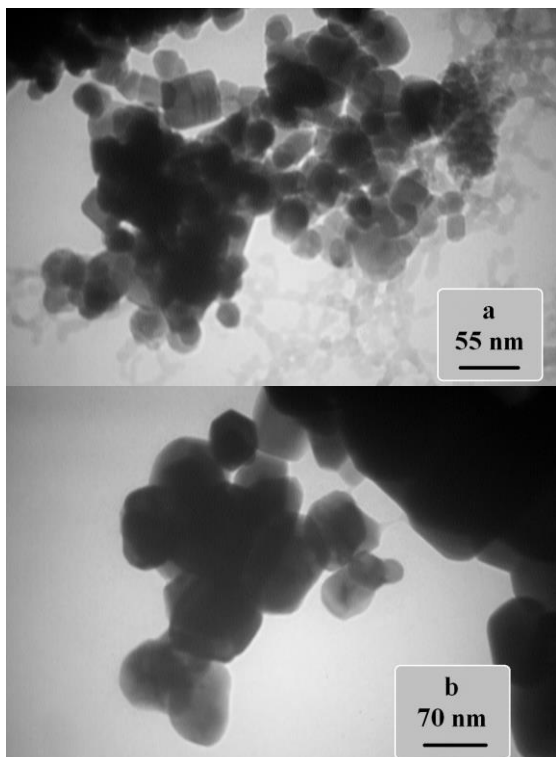
(XRD, Philips PNA analytical devie)، ساختار مولکولی با روش طیف‌سنجی زیر قرمز (FT-IR, Perkin Elmer)، ریخت‌شناسی ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, LEO 1455VP) و همچنین میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM, Zeiss EM 900) بررسی و تعیین شدند. آنالیز حرارتی هم‌زمان (STA, Pyris) (Diamond, Perkin Elmer) به منظور بررسی رفتار نمونه در معرض حرارت بررسی و گزارش شد. رفتار نوری نمونه‌های سنتز شده با طیف‌سنجی فوتولومینوسنس (PL, Perkin Elmer) و همچنین طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis. Spectrophotometer) بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

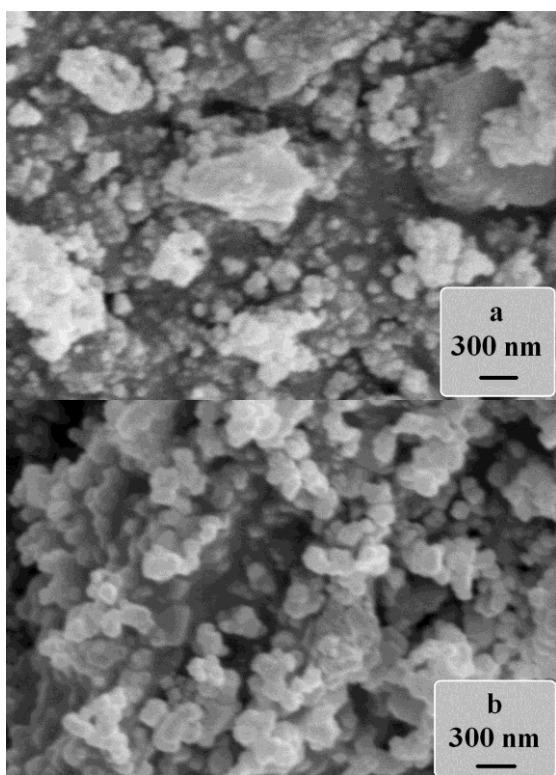
پس از اینکه کمپلکس روی به عنوان یک محصول میانی فرآوری شد به منظور تعیین دمای بهینه کلسیناسیون، آنالیز حرارتی هم‌زمان به کار رفته و نتایج آن در شکل ۱ ارائه شده است. این آزمون‌ها که تغییرات وزن و تغییرات حرارتی ناشی از انجام واکنش‌ها را نشان می‌دهند برای تعیین محدوده وقوع واکنش‌های مورد انتظار بکار می‌روند. بر این اساس کمپلکس روی با سرعت گرمایشی 10°C در دقیقه گرم شده تا به دمای 1000°C برسد. منحنی TG نشان می‌دهد تغییرات عمده وزنی نمونه در بازه 200°C تا 600°C رخ می‌دهد و از سوی دیگر در این محدوده دو پیک شدید گرمازا در منحنی DTA دیده می‌شود که مرکز آنها در دمای 450°C و 300°C قرار گرفته است. احتمالاً این پیک‌ها مربوط به واکنش اکسایش روی موجود در ترکیب و تشکیل اکسید روی می‌باشد. دو پیک نسبتاً کوچک گرماگیر در دماهای 100°C و 200°C دیده می‌شوند که مربوط به خروج آب سطحی، آب ساختاری و سایر مواد آلی می‌باشند. بر اساس این نتایج و با هدف دستیابی به پایین‌ترین دمای ممکن جهت فرآوری نانوذرات اکسید روی، دو دمای 400°C و 500°C به عنوان دمای کلسیناسیون این ترکیب انتخاب و در ادامه مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

شکل ۲ مربوط به نتایج پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده در دو دمای 400°C و 500°C می‌باشد. همانگونه که دیده می‌شود جدا از دمای کلسیناسیون، ترکیب دو نمونه تطبیق بسیار خوبی با پیک‌های استاندارد با شماره ۷۰۴-۷۶-۱ دارند که مربوط به اکسید روی است. نمونه‌ها صرفاً حاوی فاز هگزاگونال اکسید روی بوده و اثری از ترکیبات دیگر در آن دیده نمی‌شود. نکته قابل توجه دیگر مربوط به افزایش شدت پیک‌ها با افزایش دماست. این امر را می‌توان به افزایش ابعاد ذرات سنتز شده و یا افزایش درجه بلورینگی آنها مربوط دانست. موضوع نخست با بررسی تصاویر میکروسکوپی و موضوع دوم با محاسبه درجه بلورینگی ارزیابی خواهند شد.

درجه بلورینگی بر اساس روش مشروح در مراجع [۱۸، ۱۹]



شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات سنتز شده در دمای (الف) ۴۰۰ و (ب) ۵۰۰ °C.



شکل ۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات سنتز شده در دمای (الف) ۴۰۰ و (ب) ۵۰۰ °C.

شکل‌های ۳ و ۴ به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و روبشی پودرهای سنتز شده را نشان می‌دهند. با توجه به شکل ۳، در نمونه الف ذراتی با محدوده اندازه ۱۰ تا ۶۰ نانومتر دیده می‌شود و اکثر ذرات در محدوده ۲۵ تا ۴۰ نانومتر هستند در حالی که در شکل ب که مربوط به ذرات کلسینه شده در دمای ۵۰۰ °C است اندازه ذرات بزرگ‌تر بوده و عمدتاً از ۵۰ نانومتر بیشتر است. موضوع رشد ذرات در اثر افزایش دمای کلسیناسیون بسیار رایج بوده و به دلیل تامین انرژی لازم جهت رشد بلورکها در اثنای فرآیند جوانه‌زنی و رشد می‌باشد [۱۱-۱۳]. این رفتار در تصاویر شکل ۴ نیز به خوبی قابل درک می‌باشد. نکته قابل توجه دیگر افزایش کیفیت تصاویر نانوذرات سنتز شده در دمای بالاتر است. همان‌گونه که در شکل‌های ۳ و ۴ دیده می‌شود تصاویر نانوذرات در قسمت ب بسیار شفاف‌تر بوده و دارای گوشه‌های مشخص و مرز بین ذرات شفاف می‌باشند. این ویژگی ناشی از افزایش درجه بلورینگی است که قبلاً به آن اشاره شد. با افزایش نظم قرارگیری صفحات بلوری در یک بلور، پدیده پراش پرتو ایکس با کیفیت بالاتری رخ می‌دهد و به همین دلیل کیفیت بالاتری در تصاویر حاصل می‌شود [۲۰].

شکل ۵ منحنی‌های مربوط به طیف‌سنجی زیر قرمز کمپلکس روی به عنوان محصول میانی (c) و همچنین پودرهای حاصل از کلسیناسیون ترکیب مذکور در دو دمای مورد اشاره (a) و (b) را نشان می‌دهد. در منحنی کمپلکس روی به دلیل وجود مواد آلی و همچنین بقایای مواد اولیه، پیک‌های متعددی دیده می‌شود که عمدتاً مربوط به گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل، آزومتین و ترکیبات حاوی گوگرد می‌باشند. بحث در خصوص این باندها در راستای این نوشتار نبوده و بیش از این بدان پرداخته نمی‌شود. دو منحنی دیگر که مربوط به نانوذرات می‌باشند بیشتر مورد بحث قرار خواهند گرفت. در این دو طیف نوارهای ارتعاشی در حوالی ۳۴۳۰ بر سانتی‌متر وجود دارد که ناشی از جذب آب سطحی و در نتیجه گروه‌های هیدروکسیل می‌باشد. ارتعاشات خمشی این گروه‌ها خود را بصورت پیک‌های موجود در حوالی ۱۶۲۰ بر سانتی‌متر نشان می‌دهند. این نتایج موید آن است که تغییر دما تاثیری بر میزان گروه‌های هیدروکسیل متصل به نانوذرات ندارد و احتمالاً مربوط به جذب آب توسط KBr است.

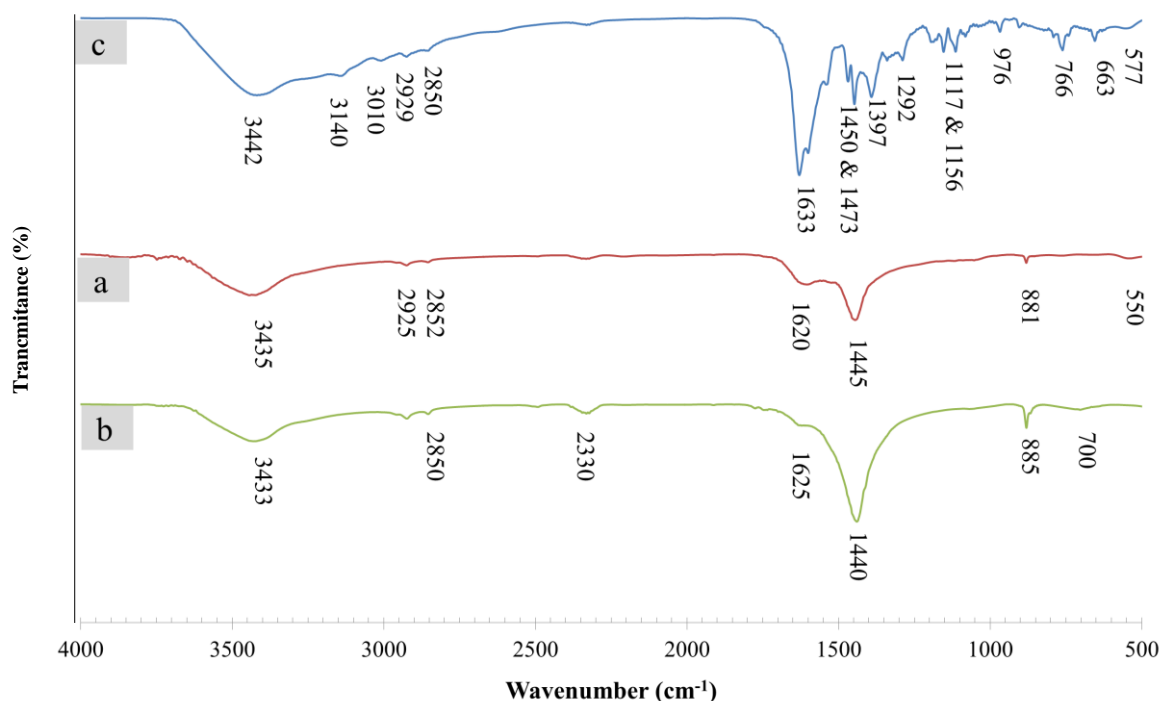
در طیف‌های مربوط به این دو نمونه در حوالی 1440 cm^{-1} نیز قله‌هایی دیده می‌شود که مربوط به ارتعاش باند C-O است. این ارتعاش نسبتاً شدید و چندین ارتعاش دیگر در ۲۳۳۰، ۲۸۵۰ و 2950 cm^{-1} که از شدت کمتری برخوردارند احتمالاً مربوط به کربن باقیمانده در نمونه می‌باشد. در نهایت گرده‌های قابل رویت در 550 cm^{-1} مربوط به ترکیبات حاوی روی می‌باشد.

[۲۱]. نکته قابل توجه اینکه با افزایش دما کلسیناسیون میزان جذب افزایش یافته اما تاثیری بر طول موج نداشته است. این نکته موید آن است که افزایش دمای کلسیناسیون همانگونه که منجر به افزایش درجه بلورینگی و اندازه ذرات شد، توانسته بر تشدید خواص نوری نانوذرات نیز موثر واقع شود. یکنواختی و عدم وجود نوسان در پیکها شاهدهی بر خلوص پودر سنتر شده است و نتایج سایر آزمون‌ها را تایید می‌نماید. با استفاده از روش تاک^۱ میزان گاف انرژی نمونه‌ها تخمین زده شد. بر این اساس اعداد ۳,۳۰ و ۳,۲۶ الکترون ولت به ترتیب برای نمونه‌های الف و ب بدست آمد. اگرچه تفاوت معنا داری در این دو عدد دیده نمی‌شود اما افزایش دمای کلسیناسیون منجر به کاهش میزان گاف انرژی شده است. این موضوع می‌تواند متأثر از اندازه ذرات و درجه بلورینگی باشد. این روند در مراجع متعددی گزارش شده است [۲۲]. در ابعاد نانومتری پدیده‌های کوانتومی تغییر می‌یابند. در اینجا فاصله بین الکترون و حفره با کوچک شدن ابعاد ذرات کاهش می‌یابد و باعث می‌شود حرکت اکسیتون‌ها محدود و انتقال در طیف نوری مشاهده می‌شود. این انتقال ماهیاتا به منظور رسیدن به انرژی بالاتر در طول موج کمتر خواهد بود [۲۳].

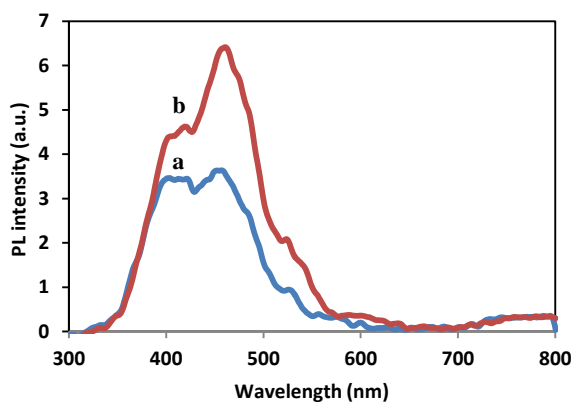
1- Tauc

مواد سرامیکی اکسیدی معمولاً در طیف‌سنجی زیر قرمز پیک‌های شدیدی از خود نشان نمی‌دهند که این موضوع به دلیل پایین بودن انرژی امواج زیرقرمز برای جفت‌شدن با پیوندهای سرامیکی و تحرک آنها برای ارتعاش است. به همین دلیل در این شکل نیز شدت پیک‌ها در مقایسه با سایر موارد مورد بحث بسیار ضعیف می‌باشند. ارتعاشات در محدوده پایین عدد موج مربوط به ارتعاشات کششی متقارن پیوند Zn-O می‌باشد.

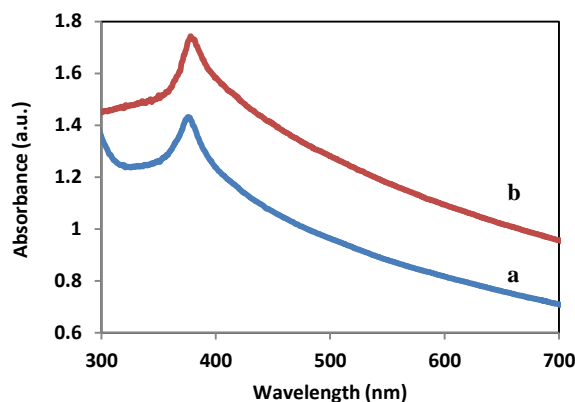
اکسید روی و نانوذرات اکسید روی دارای کاربردهای فراوانی می‌باشند که از آن جمله می‌توان به کاربردهای مرتبط با خواص نوری اشاره نمود. به همین دلیل خواص نوری پودر فرآوری شده در ادامه مورد بررسی قرار می‌گیرد. بررسی میزان جذب نانوذرات در محدود نور مرئی و فرابنفش یکی از ویژگی‌های مورد نظر در ترکیبات روی است. شکل ۶ منحنی جذب در طول موج‌های مختلف نور را برای دو نمونه پودر نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود این ماده بصورت عمده نور با طول موج نزدیک به ۴۰۰ نانومتر را جذب می‌نماید. این امر می‌تواند برای این ماده کاربردهایی مانند سپرهای جذب پرتو نامطلوب آفتاب و حتی در کاربردهای طبی ایجاد کند. این پیک مختص به جذب ذاتی باندگپ اکسید روی به دلیل انتقال الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت ($O2p \rightarrow Zn3d$) می‌باشد



شکل ۵: منحنی‌های طیف‌سنجی زیر قرمز از (a) نانوذرات فرآوری شده در دمای ۴۰۰ °C، (b) نانوذرات فرآوری شده در دمای ۵۰۰ °C و (c) کمپلکس روی قبل از تجزیه حرارتی.



شکل ۷: طیف PL نانوذرات سنتز شده در دماهای مختلف (الف) ۴۰۰ و (ب) ۵۰۰ °C.



شکل ۶: طیف UV-Vis نانوذرات سنتز شده در دمای (الف) ۴۰۰ و (ب) ۵۰۰ °C.

۴- نتیجه گیری

با انجام این کار تحقیقاتی نشان داده شد، می توان با به کارگیری روش های دوست دار محیط زیست و استفاده از اسید آمینه فنیل آلانین نانوذرات اکسید روی را فرآوری نمود. در این راستا ابتدا ترکیبات اولیه فنیل آلانین، نمک سولفوسالیسیل آلدهید سدیم و استات روی بصورت جداگانه در آب حل شدند. محلول های حاصل ترکیب و نگهداری شدند تا رسوب گذاری نماید. رسوب حاصل با عنوان کمپلکس روی بایستی تحت عملیات حرارتی قرار می گرفت تا اکسید روی به دست آید. نتایج آنالیز حرارتی نشان داد تغییرات فازی در محدوده دمایی ۴۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی گراد واقع می شود لذا به منظور بررسی دمایی کلسیناسیون، دو دمای ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی گراد برای کلسیناسیون انتخاب شد. هر دو نمونه حاوی اکسید روی بدون ناخالصی بود اما افزایش دما منجر به تشدید شدت پیک ها و درجه بلورینگی شد. تصاویر میکروسکوپی نشان داد افزایش دما باعث افزایش اندازه ذرات و کیفیت تصاویر شد. در مجموع افزایش دما باعث رشد صفحات بلوری در ذرات شده و به همین دلیل کیفیت تصاویر به دست آمده با افزایش دما افزایش یافته است. همین امر در خواص نوری نمونه ها نیز دیده می شود به گونه ای که میزان جذب و شدت تابش فوتولومینسنس در نمونه فرآوری شده در دمای بالاتر شدیدتر است.

دیگر ویژگی این ذرات که باید بررسی شود، رفتار فوتولومینسنس آنهاست. شکل ۷ منحنی های مربوط به طیف سنجی فوتولومینسنس دو نمونه مورد بررسی را نشان می دهد که بیانگر نشر نور از مواد در اثر تهییج نوری است. ماده پس از تابش نوری، تهییج شده و الکترون ها به لایه های پرنرژی تر منتقل می شوند. بازگشت الکترون تهییج شده به تراز اصلی با آزاد شدن انرژی تهییج بصورت تابش فوتولومینسنس همراه است. نکته قابل توجه بالاتر بودن طول موج نور متصاعد شده نسبت به نور تابشی است. در نمونه های مورد بررسی در نمونه الف که در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد فرآوری شده است یک پیک پهن در محدوده ۳۵۰-۵۰۰ نانومتر نشان می دهد در حالی که در نمونه دیگر این نکته قابل درک است که دو پیک مجزا هم پوشانی داشته اند. در نمونه ب پیک ها با مرکزیت ۴۲۰ و ۴۸۰ نانومتر می باشند. این دو پیک در محدوده مرئی قرار می گیرند و مرتبط با باز ترکیب تابشی اکسایتون های آزاد است. این پدیده تحت عنوان نشر لبه نواری نزدیک شناخته می شود و بیانگر گاف نواری در یک نیمه هادی است [۲۴].

۵- مراجع

1. S. M. Li, L. X. Zhang, M. Y. Zhu, G. J. Ji, L. X. Zhao, J. Yin, L.-J. Bie, Acetone sensing of ZnO nanosheets synthesized using room-temperature precipitation. *Sens. Actuators B*. 249 (2017) 611-623.
2. B. Astinchap, R. Moradian, M. Nasser Tekeyeh, Investigating the optical properties of synthesized ZnO nanostructures by sol-gel: The role of zinc precursors and annealing time. *Opti. Int. J. Light Electron Opt.* 127 (2016) 9871-9877.
3. Z. Khaghanpour, S. Naghibi, Perforated ZnO nanoflakes as a new feature of ZnO achieved by the hydrothermal-assisted sol-gel technique. *J. Nanostruct. Chem.* 7 (2017) 55-59.
4. A. N. El-Shazly, M. M. Rashad, E. A. Abdel-Aal, I. A.

- Ibrahim, M. F. El-Shahat, A. E. Shalan, Nanostructured ZnO photocatalysts prepared via surfactant assisted Co-Precipitation method achieving enhanced photocatalytic activity for the degradation of methylene blue dyes. *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 3177-3184.
5. S. Rasouli, S. Saket, One step rapid synthesis of nano-crystalline ZnO by Microwave-assisted solution combustion method. *Prog. Color, Colorants Coat.* 3 (2010) 19-25.
 6. S. Amir Khanlou, M. Ketabchi, N. Parvin, Nanocrystalline/nanoparticle ZnO synthesized by high energy ball milling process. *Mater. Lett.* 86 (2012) 122-124.
 7. S. Rasouli, S. Jebeli, A. M. Arabi, Synthesis of Wurtzite Nano-crystalline ZnO-CoO pigment by high energy milling. *Prog. Color, Colorants Coat.* 2 (2009) 45-51.
 8. S. P. Dubey, M. Lahtinen, M. Sillanpää, Green synthesis and characterizations of silver and gold nanoparticles using leaf extract of *Rosa rugosa*. *Colloids Surf. A.* 364 (2010) 34-41.
 9. J. Shah, R. Kumar Kotnala, Rapid green synthesis of ZnO nanoparticles using a hydroelectric cell without an electrolyte. *J. Phys. Chem. Solids*, 108 (2017) 15-20.
 10. N. Matinise, X. G. Fuku, K. Kaviyarasu, N. Mayedwa, M. Maaza, ZnO nanoparticles via *Moringa oleifera* green synthesis: Physical properties & mechanism of formation. *Appl. Surf. Sci.* 406 (2017) 339-347.
 11. M. Gharagozlou, S. Naghibi, Synthesis of ZnO Nanoparticles Based on Zn Complex Achieved from L-leucine. *J. Chin. Chem. Soc.* 63 (2016) 290-297.
 12. M. Gharagozlou, Z. Baradaran, R. Bayati, A green chemical method for synthesis of ZnO nanoparticles from solid-state decomposition of Schiff-bases derived from amino acid alanine complexes. *Ceram. Int.* 41 (2015) 8382-8387.
 ۱۳. م. قراگوزلو، س. نقیبی، فرآوری نانوذرات اکسید روی از لیگاند N - سولفوسالیسیدین گلایسیناتو به روش شیمی سبز. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۵)، ۱۰، ۲۳۲-۲۲۵.
 14. H. Agarwal, S. Venkat Kumar, S. Rajeshkumar, A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles – An eco-friendly approach. *Resour. Effic. Technol.* (2017), 1-10.
 15. R. Jalal, E. K. Goharshadi, M. Abareshi, M. Moosavi, A. Yousefi, P. Nancarrow, ZnO nanofluids: Green synthesis, characterization, and antibacterial activity. *Mater. Chem. Phys.* 44 (2010) 1998-1201.
 16. S. Sohrabnezhad, A. Seifi, The green synthesis of Ag/ZnO in montmorillonite with enhanced photocatalytic activity. *Appl. Surf. Sci.* 386 (2016) 33-40.
 17. S. Hashemi, Z. Asrar, S. Pourseyedi, N. Nadernejad, Green synthesis of ZnO nanoparticles by Olive (<i>Olea europaea</i>), IET Nanobiotechnology. *Ins. Eng. Technol.* (2016), 400-404.
 18. S. Naghibi, M. A. Faghihi Sani, H. R. Madaah Hosseini, Application of the statistical Taguchi method to optimize TiO₂ nanoparticles synthesis by the hydrothermal assisted sol-gel technique. *Ceram. Int.* 40(2014) 4193-4201.
 19. O. Torabi, S. Naghibi, M.-H. Golabgir, A. Jamshidi, Mechanochemical synthesis of high crystalline cerium hexaboride nanoparticles from CeO₂-B₂O₃-Mg ternary system. *J. Chin. Chem. Soc.* 63(2016) 379-384.
 20. B. D. Cullity, S. R. Stock, Elements of X-ray Diffraction, Prentice Hall 2001.
 21. N. A. Salahuddin, M. El-Kemary, E. M. Ibrahim, Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles via precipitation method: effect of annealing temperature on particle size. *Nanosci. Nanotechnol.* 5 (2015) 82-88.
 22. S. Naghibi, S. Vahed, O. Torabi, Evaluation of Photocatalytic Activity of Fe Doped TiO₂ thin film prepared by Sol-Gel hot dip-coating. *J. Adv. Mater. Processes.* 2 (2014) 55-66.
 23. D. Li, H. Haneda, Enhancement of photocatalytic activity of sprayed nitrogen-containing ZnO powders by coupling with metal oxides during the acetaldehyde decomposition. *Chemosphere.* 54 (2004) 1099-1110.
 24. D. M. Boghaei, M. Gharagozlou, Synthesis and characterization of novel water-soluble zinc(II) Schiff-base complexes derived from amino acids and salicylaldehyde-5-sulfonates. *J. Coord. Chem.* 60 (2007) 339-346.