



فرآوری نانوذرات اکسید روی از لیگاند N- سولفوسالیسیلیدین گلیسیناتو به روش شیمی سبز

مهرداد قراگوزلو^{۱*}، ساناز نقیبه^{۲،۳}

۱- استادیار، گروه پژوهشی نانومواد و نانوپوشش‌ها، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرضا، شهرضا، ایران، صندوق پستی: ۸۶۱۴۵-۳۱۱

۳- مرکز تحقیقات شیمی رازی واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، ایران، صندوق پستی: ۸۶۱۴۵-۳۱۱

تاریخ دریافت: ۹۵/۲/۲۴ تاریخ پذیرش: ۹۵/۵/۲۶ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۵/۱۰/۳۰

چکیده

استفاده از روش‌های شیمی سبز در فرآوری نانومواد به سرعت در حال رشد بوده و جایگزین روش‌های مبتنی بر حلال‌ها و واکنش‌گرهای سمی خواهد شد. در این تحقیق نانوذرات اکسید روی به روش نوین شیمی سبز با استفاده از لیگاند محلول در آب N-سولفوسالیسیلیدین گلیسیناتو سنتز و مشخصه‌یابی شدند. برای این منظور ابتدا کمپلکس معدنی روی (II) و N-سولفوسالیسیلیدین گلیسیناتو از تراکم اسید آمینه گلیسین با سولفوسالیسیل آلدهید در حضور نمک روی تهیه شد. سپس از تخریب حرارتی کمپلکس حاصله در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، نانوذرات اکسید روی سنتز شدند. مشخصه‌یابی با استفاده از XRD، PL، طیف‌سنجی UV-vis، STA، FT-IR، SEM و TEM انجام شد. نتایج نشان داد نانوذرات بصورت ترکیب تک فاز و مرتزیت با ساختار کروی و ذراتی با محدوده اندازه ۳۵-۴۵ nm در بستر آب سنتز شدند. گاف انرژی ذرات ۳.۲۰ eV الکترون ولت بود که در مقایسه با اکسید روی استاندارد ۰.۱۷ واحد کمتر است.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات اکسید روی، روش شیمی سبز، N-سولفوسالیسیلیدین گلیسیناتو، تخریب حرارتی.

Synthesis of ZnO Nanoparticles from N-Sulfosalicylidene Glycinato Ligand Via Green Chemistry Method

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: 13-05-2016

Accepted: 16-08-2016

Available online: 19-01-2017

Abstract

Application of the green chemistry in preparation of nanomaterials has been developed and replaced instead of toxic solvents and reagents. ZnO nanoparticles have been synthesized via a novel green chemistry method using a water soluble N-sulfosalicylidene glycinato ligand. For this purpose, the inorganic complex, Zn/N-sulfosalicylidene glycinato water soluble ligand has been prepared by the condensation reaction of glycine amino acid with sulfosalicylaldehyde in the presence of zinc salt. Then ZnO nanoparticles have been synthesized by the thermal decomposition of inorganic complex precursor at temperatures of 400, 500 and 600 °C. The products were characterized by XRD, PL spectroscopy, UV-vis spectroscopy, STA, FT-IR, SEM and TEM. The results confirmed that ZnO nanoparticles were synthesized in water based medium, in the wurtzite phase and spherical morphology with the average particle size of 35-45 nm. The band gap energy was achieved about 3.2 which is 0.17 units less than that of the bulk ZnO. J. Color Sci. Tech. 10(2017), 225-232©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: ZnO Nanoparticles, Green chemistry method, N-sulfosalicylidene glycinato, Thermal decomposition.

۱- مقدمه

اکسید روی (ZnO) یک نیمه‌رسانای مستقیم با شکاف نوار بزرگ ۳,۳۷ eV و انرژی برانگیختگی ۶۰ meV می‌باشد. این انرژی زیاد که از انرژی گرمایی در دمای اتاق (۲۶ meV) بیشتر است می‌تواند سبب گسیل نور آبی در محدوده فرابنفش در دمای اتاق گردد [۱]. نانوذرات اکسید روی یکی از نانوذرات معدنی پرکاربرد با ماهیت دوستاندار محیط‌زیست می‌باشند که به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه خود نظیر پایداری شیمیایی بالا، ثابت دی الکتریک پایین، ضریب کوپل الکترومکانیکی بالا، فعالیت کاتالیزوری بالا، جذب نور زیر قرمز و فرابنفش، خاصیت ضدباکتری و خاصیت ضد میکروبی مورد توجه زیاد پژوهشگران قرار گرفته است [۲، ۱]. نانوذرات اکسید روی در کاتالیزورهای نوری، دارورسانی، سلول‌های خورشیدی، نانوپزشکی، حسگرهای گاز، نیمه‌رساناها، پمادهای سوختگی، کرم‌های ضدآفتاب، وسایل پیزوالکتریک، نمایش نشر میدان و مواد عایق پرتو فرابنفش کاربردهای فراوانی دارند [۳-۵]. همچنین اکسید روی به عنوان یک ماده سرامیکی دارای کاربردهای زیادی در صنایع الکتریکی، اپتیکی، الکترواپتیکی و پزشکی است.

اندازه و ریخت‌شناسی دو عامل مهم برای اندازه‌گیری و شناسایی خواص فیزیکی نانو ذرات هستند که تحت تاثیر روش تولید می‌باشند. بررسی‌ها نشان می‌دهد ویژگی‌های شیمیایی، میکروساختاری و فیزیکی نانو پودرهای اکسید روی به روش سنتز آنها وابسته است. بنابراین به دلیل کاربردهای گسترده اکسید روی در فناوری‌های پیشرفته، در سال‌های اخیر محققان، بیشتر بر روی تنوع روش‌های سنتز نانوذرات اکسید روی متمرکز شده‌اند تا بتوانند این نانو ذرات را با ویژگی‌های مورد نظرشان سنتز کنند [۴]. نانوذرات اکسید روی توسط برخی از روشهای شیمیایی نظیر هیدروترمال، مایسل معکوس، حالت جامد، احتراقی، سل-ژل و تراسب شیمیایی ساده [۵] سنتز شده‌اند. البته بعضی از روشهای شیمیایی مانند تراسب شیمیایی ساده و یا سنتز هیدروترمال تلفیقی از واکنش‌های شیمیایی و فرآیندهای فیزیکی می‌باشند.

روش‌های فیزیکی سنتز نانوذرات معمولاً نیاز به دما یا فشار عملیاتی بالا دارند. در روش‌های شیمیایی می‌توان با انتخاب غلظت‌های خاص، شکل نهایی ذرات را بخوبی کنترل کرد اما آلودگی حاصل از مواد شیمیایی ایجاد مشکل می‌کند بنابراین لازم است روش‌های سنتز غیرسمی و سازگار با محیط‌زیست (شیمی سبز) توسعه پیدا کنند. تمایل به تهیه نانومواد و استفاده از آنها روز به روز در حال افزایش است، اما نانوذرات حاصل از روش‌های شیمیایی که امروزه به‌کار برده می‌شوند، به دلیل استفاده از مواد و حلال‌های شیمیایی خطرناک و سمی و آسیب‌های زیست محیطی حاصل از آنها، نگرانی‌های زیادی را ایجاد کرده‌اند. لذا در سال‌های اخیر تهیه نانوذرات با استفاده از اصول شیمی سبز جایگاه ویژه‌ای در

پژوهش‌ها پیدا کرده است. استفاده از مولکول‌های زیستی محلول در آب و مواد طبیعی و عاری از مخاطرات زیست‌محیطی نظیر اسیدهای آمینه، پلی‌ساکاریدها، اسیدهای میوه و عصاره گیاهان به عنوان واکنشگر همچنین انجام واکنش‌ها در حلال سبز آب بجای حلال‌های شیمیایی و سمی از جمله اصول سنتز شیمی سبز است. تاکنون نانوذرات زیادی نظیر طلا، نقره، پالادیم، پلاتین، مگنتیت، تیتانیم و غیره به روش شیمی سبز سنتز شده‌اند [۶].

به تازگی، برخی کمپلکس‌های معدنی و آلی فلزی به عنوان پیش ماده برای سنتز نانومواد به کار گرفته شده‌اند [۷]. از تخریب حرارتی کمپلکس معدنی استیل استونات روی $Zn(acac)_2$ نانومیله‌های اکسید روی به دست آمد [۸].

بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد تحقیقات زیادی در زمینه سنتز نانوذرات اکسید روی انجام شده است ولی تاکنون گزارشی در زمینه روش شیمی سبز با استفاده از لیگاند محلول در آب N-سولفوسالیسیدین گلايسیناتو برای سنتز نانوذرات اکسید روی که در این تحقیق گزارش می‌شود انجام نشده است. برای این منظور ابتدا کمپلکس معدنی روی (II)-لیگاند محلول در آب N-سولفوسالیسیدین گلايسیناتو از تراکم مولکول زیستی و سبز اسید آمینه گلايسین با سولفوسالیسیل آلدهید در حضور نمک روی (II) تهیه شد. سپس از تخریب حرارتی کمپلکس پیش ماده در دماهای مختلف ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد نانوذرات اکسید روی سنتز شدند. نانوذرات حاصل با روش‌های پراش پرتو X (XRD)، طیف‌سنجی فتولومینسانس (PL)، طیف‌سنجی UV-vis، آنالیز حرارتی (STA)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد ارزیابی قرار گرفتند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

اسید آمینه گلايسین $(C_2H_5NO_2)$ و استاتات روی $(CH_3COO)_2Zn.2H_2O$ از شرکت مرک و با خلوص اولیه ۹۹٪ و بدون تغلیظ استفاده شدند.

۲-۲- روش کار

در این تحقیق ابتدا کمپلکس معدنی روی (II)-لیگاند محلول در آب N-سولفوسالیسیدین گلايسیناتو از تراکم اسید آمینه گلايسین با سولفوسالیسیل آلدهید در حضور نمک روی (II) تهیه شد [۹]. برای این منظور محلول ۵ mmol سولفوسالیسیل آلدهید در ۱۰ ml آب دیونیزه به محلول گرم $(60-70^\circ C)$ ۵ mmol اسید آمینه گلايسین در ۱۰ ml آب اضافه شد. سپس این محلول به مدت ۱ ساعت در دمای $70^\circ C$ هم‌زده شد. سپس محلول ۵ mmol روی (II) استات ۲

برای کمپلکس‌ها با مقادیر گزارش شده در منابع [۱۰-۱۲] مطابقت کامل دارد که نشان‌دهنده کوئوردینه شدن لیگاند سه دندانه ONO شیف باز اسیدهای آمینه از اکسیژن فنولات، نیتروژن ایمین و اکسیژن کربوکسیل به یون فلزی می‌باشد [۱۳-۱۵].

۳-۲- روش‌های شناسایی مواد

به منظور شناسایی و ارزیابی خواص نانو پودرهای سنتز شده، روش‌های زیر به کار گرفته شد.

آنالیز پراش پرتو X (XRD) با استفاده از دستگاه Philips PNA-analytical diffractometer با تابش $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) انجام شد.

طیف‌های FT-IR با استفاده از دستگاه Perkin Elmer و قرص KBr به دست آمد. جهت تهیه نمونه، حدود ۱۵ mg نمونه با حدود ۴۰۰ mg KBr خالص و خشک مخلوط شد تا پودر نرم و یکنواختی حاصل گردد. سپس با فشار زیاد بصورت یک قرص نازک و شفاف شکل‌دهی شد. KBr در طول موج ۲۵-۲،۵ μ جذب ندارد و این امکان را فراهم کرد که طیف کاملی از نمونه تهیه شود.

آبه در ۲۰ ml آب قطره قطره اضافه شد. حین افزودن این محلول pH به طور منظم کنترل شد و با استفاده از محلول ۰،۵ M سود در ۷ ثابت نگه داشته شد. محلول حاصل به مدت ۱ ساعت در دمای 70°C به شدت همزده شد. رسوب کمپلکس پیش ماده حاصل صاف شد و با آب و اتانل شسته شد. سپس از تخریب حرارتی کمپلکس پیش ماده در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰ و 600°C به مدت ۲ ساعت و با سرعت $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ، نانوذرات اکسیدروی سنتز شدند.

مشخصات فیزیکی و ساختاری کمپلکس معدنی روی (II)-لیگاند محلول در آب N-سولفوسالیسیدین گلايسيناتو در جدول ۱ آمده است. همچنین پیک‌های اصلی NMR و IR کمپلکس پیش ماده در جدول ۲ آمده است. در طیف ^1H NMR این کمپلکس، پروتون آزومتین $\text{N}=\text{CH}$ در جابجایی شیمیایی (ppm) ۸،۳۷ به صورت یکتایی دیده می‌شود. پروتون C-H مجاور گروه کربوکسیلات در جابجایی شیمیایی δ (ppm) ۴،۱۷ ظاهر می‌شود. در طیف ^{13}C NMR تعداد پیک‌های مشاهده شده، معادل تعداد کربن‌های ناهم‌ارز شیمیایی در این ترکیب می‌باشد. داده‌های جذب اتمی و آنالیز عنصری ماهیت کمپلکس را تایید می‌کنند. نتایج به دست آمده

جدول ۱: مشخصات فیزیکی و ساختاری کمپلکس روی (II)-لیگاند محلول در آب N-سولفوسالیسیدین گلايسيناتو.

آنالیز عنصری محاسبه شده				بازده %	دمای ذوب	ترکیب
C	H	N	Zn			
۲۸،۴۱	۲،۶۵۶	۳،۶۸	۱۷،۲	۷۵	< ۳۵۰	$\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_7\text{SNaZn}\cdot\text{H}_2\text{O}$
۲۸،۴۳	۲،۶۸	۳،۱۲	۱۷،۵			

جدول ۲: پیک‌های اصلی NMR و IR کمپلکس پیش ماده.

باند‌های اصلی NMR		باند‌های اصلی IR			
^1H NMR	^{13}C NMR	(C=N) ν	vas (COO)	s (COO) ν	(SO $^{3-}$) ν
۴،۱۷	۵۱،۷	۱۶۲۹	۱۵۹۱	۱۳۸۰	۱۰۳۲
۶،۷۹	۱۲۵،۱	-	-	-	۱۱۱۰
۷،۶۵	۱۲۵،۵	-	-	-	۱۱۷۰
۸،۳۷	۱۳۶،۵	-	-	-	-
-	۱۶۹،۱	-	-	-	-
-	۱۷۹،۶	-	-	-	-
-	۱۸۱،۹	-	-	-	-
-	۱۸۹،۶	-	-	-	-

روی با ساختار هگزاگونال [PDF NO. 1-76-704] است که در آن قله شدت بیشینه در صفحه (۱۰۱) نمایان شده است. نانوذرات تنها دارای فاز هگزاگونال اکسید روی بوده و فاقد هرگونه ناخالصی یا فازی مربوط به ترکیبی غیر از اکسید روی می‌باشند. در مواد بلوری، پهنای پیک پراش پرتو X با کاهش ضخامت صفحات بلوری افزایش می‌یابد. برای محاسبه اندازه بلورک‌ها، از عرض سه پیک اصلی در نصف ارتفاع در رابطه شرر [۱۶] استفاده شد (رابطه ۱).

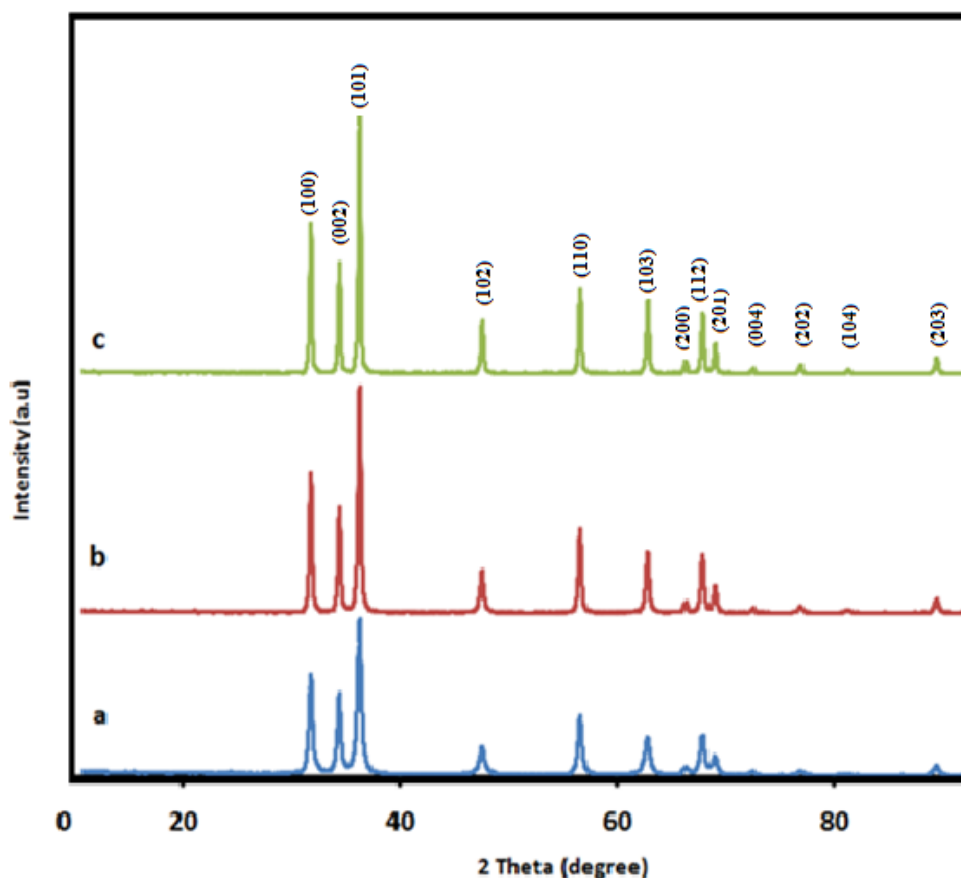
$$t = 0.9 \lambda / \beta \cdot \cos(\theta) \quad (1)$$

در این رابطه t اندازه بلورک، λ طول موج تابش پرتو X، θ زاویه براگ و β پهنای شدیدترین پیک در نصف ارتفاع است. اندازه بلورک‌های نانوذرات کلسینه شده در دماهای 400°C ، 500°C و 600°C با استفاده از معادله شرر به ترتیب 34 ، 44 و 68 محاسبه شد.

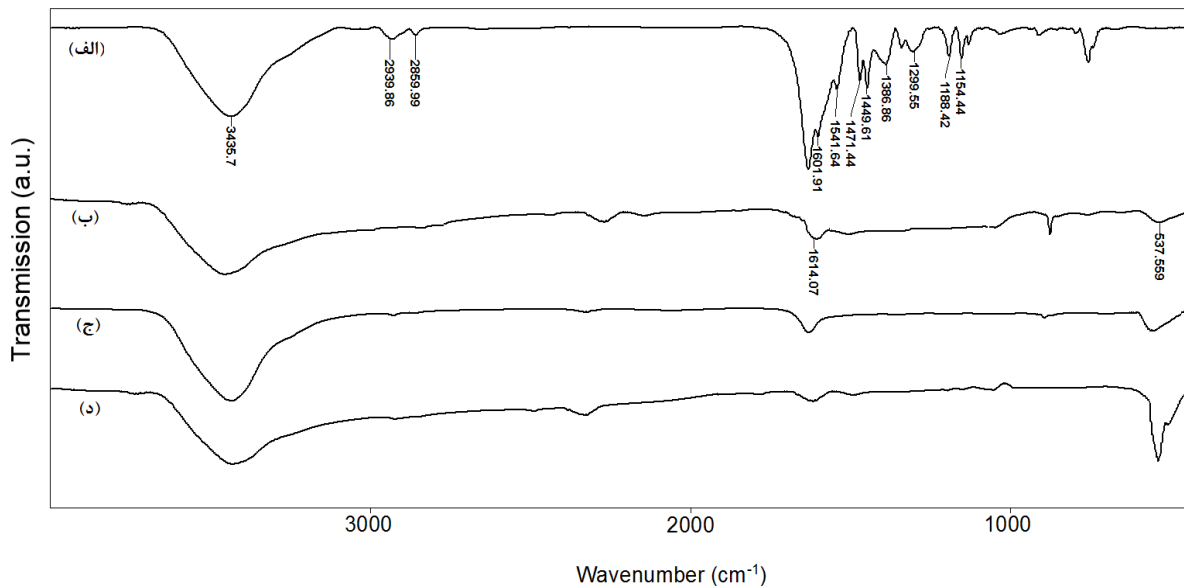
آنالیز حرارتی هم‌زمان (STA) با استفاده از دستگاه Pyris Diamond, PerkinElmer انجام شد. نتایج مربوط به طیف‌سنجی UV-Vis با استفاده از دستگاه Lambda EQ-OC1, PerkinElmer به دست آمد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با میکروسکوپ LEO 1455VP تهیه شدند. میکروگراف‌های TEM با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل Zeiss EM 900 تهیه شدند. طیف‌نگاری فوتولومینوسنس (PL) با استفاده از طیف‌سنج Perkin-Elmer LS 55 انجام شد. اندازه‌گیری گف انرژی نمونه‌ها با استفاده از DRS با مدل Jasco, V-670, 195–600 nm صورت پذیرفت.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ طیف XRD این نانوذرات را در دماهای کلسینه متفاوت نشان می‌دهد. پیک‌های پراش مربوط به صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۲۰۰)، (۱۱۲)، (۲۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۲)، (۱۰۴) و (۲۰۳) اکسید

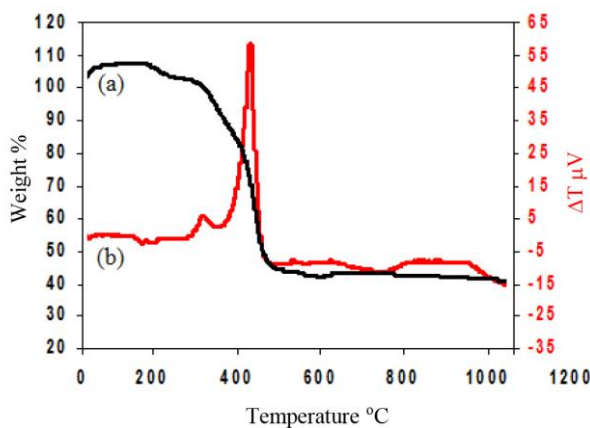


شکل ۱: الگوی XRD نانوذرات سنتز شده در دمای (a) 400°C (b) 500°C و (c) 600°C .



شکل ۲: طیف IR نانوذرات سنتز شده در دماهای مختلف (الف) پیش‌ماده، (ب) ۴۰۰°C، (ج) ۵۰۰°C و (د) ۶۰۰°C.

هگزگونال ورتسایت می‌باشد که تاییدی بر تشکیل ZnO می‌باشد. به منظور مطالعه رفتار حرارتی پیش ماده کمپلکس معدنی و نیز دمای تشکیل فاز نانوذرات اکسید روی آنالیز حرارتی و منحنی های TG و DTA پیش ماده در اتمسفر هوا و با سرعت گرمایش ۱۰°C/min در محدوده دمایی ۳۰ تا ۱۲۰۰ °C انجام گرفت. منحنی TG-DTA مربوط به پیش ماده کمپلکس معدنی در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳: (a) منحنی TGA و (b) منحنی DTA مربوط به پیش ماده کمپلکس معدنی.

شکل ۲ طیف‌های FT-IR نانوذرات اکسید روی کلسینه شده در دماهای متفاوت در مقایسه با طیف کمپلکس پیش ماده را نشان می‌دهد. در طیف IR نوار قوی در محدوده 1627 cm^{-1} مربوط به گروه آزومتین (N=C) می‌باشد و در مقایسه با لیگاند شیف باز (1654 cm^{-1}) به بسامدهای پایین تر انتقال یافته است که نشان‌دهنده کوئوردینه شدن شیف باز به یون فلزی می‌باشد [۱۸]. بسامد کششی نامتقارن گروه کربوکسیل $\nu(\text{COO})$ به صورت نوار قوی در حدود 1541 cm^{-1} و بسامد کششی متقارن گروه کربوکسیل $\nu(\text{COO})$ به صورت نوار متوسط-قوی در محدوده 1386 cm^{-1} ظاهر می‌شود. تفاوت بزرگ بین فرکانس کششی نامتقارن $\nu(\text{COO})$ و بسامد کشش متقارن $\nu(\text{COO})$ گروه کربوکسیل مشخصه کوئوردینه شدن گروه کربوکسیلات به صورت تک دندانه به یون فلزی [۱۹] می‌باشد. نوارهای 1110 cm^{-1} و 1154 cm^{-1} مربوط به گروه SO_3^- می‌باشند. عدم وجود پیک در این نواحی در طیف‌ها (شکل ۴ ب، ج و د) نشان‌دهنده خلوص نانوذرات تهیه شده است که این نتایج با نتایج آنالیز XRD هم‌خوانی خوبی دارد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود وجود نوارهای ارتعاشی در حدود 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های OH روی سطح و یا آب جذب شده سطحی می‌باشد. نوار ارتعاشات خمشی متناظر با آن در 1614 cm^{-1} مشاهده می‌شود. پیک مشاهده شد در حدود 537 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی متقارن پیوند Zn-O در ساختار

نانوذرات سنتز شده در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰°C به ترتیب ۳،۲۹، ۳،۲۷ و ۳،۲۴ (ev) محاسبه شده است. همانطور که در طیف جذبی مشاهده می‌شود با کاهش دمای کلسینه، جابجایی به سمت طول موج های کوتاه تر رخ می دهد که در اثر کاهش اندازه ذرات و افزایش گاف انرژی می باشد که با مراجع همخوانی خوبی دارد [۲۰]. در نانوذرات فاصله بین الکترون-حفره، توسط اندازه ذرات کنترل می شود به طوری که با ریز شدن اندازه ذرات تا مقیاس نانومتری، حرکت اکسیژن ها محدود و انتقال در طیف نوری مشاهده می شود [۲۱، ۲۲]. از آنجا که این انتقال به سمت سطوح انرژی بیشتر (طول موج کمتر) است جابجایی آبی می باشد.

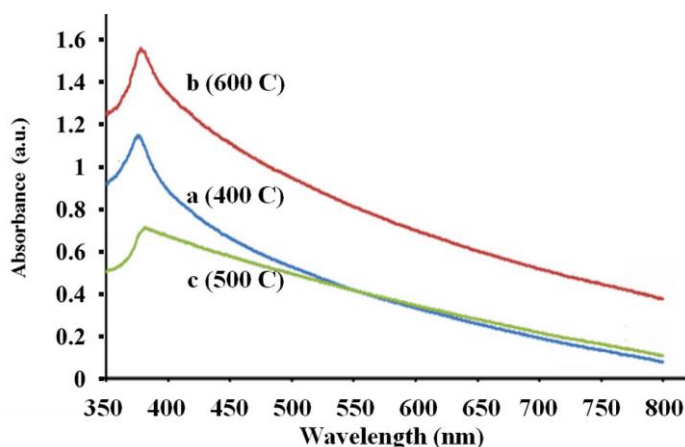
برای بررسی شکل نانوذرات به دست آمده از SEM استفاده شده است. تصاویر SEM در شکل ۵ اندازه نانوذرات اکسیدروی سنتز شده به این روش را در محدوده ۹۶-۱۱۰ nm نشان داد. همانطور که در شکل ها مشاهده می شود، نانوذرات از یکنواختی در توزیع اندازه و شکل برخوردار می باشند و عمدتاً "کروی" شکل هستند. تصاویر به وضوح شکل گیری نانوذرات اکسید روی کروی و تغییر شکل نانو ذرات با درجه حرارت تکلیس را نشان می دهد.

شکل ۶ تصویر میکروسکوپی الکترونی عبوری نانو ذرات را نشان می دهد. این تصویر نشان می دهد که محصول متشکل از ذرات کروی با اندازه متوسط ۳۵-۴۵ nm است و در توافق نزدیک با مقدار تخمین زده شده توسط رابطه شرر می باشد. با توجه سطح ویژه زیاد و انرژی سطحی بالا، برخی از نانو ذرات تجمع یافته اند. تجمع احتمالاً در طی فرآیند خشک شدن رخ داده است.

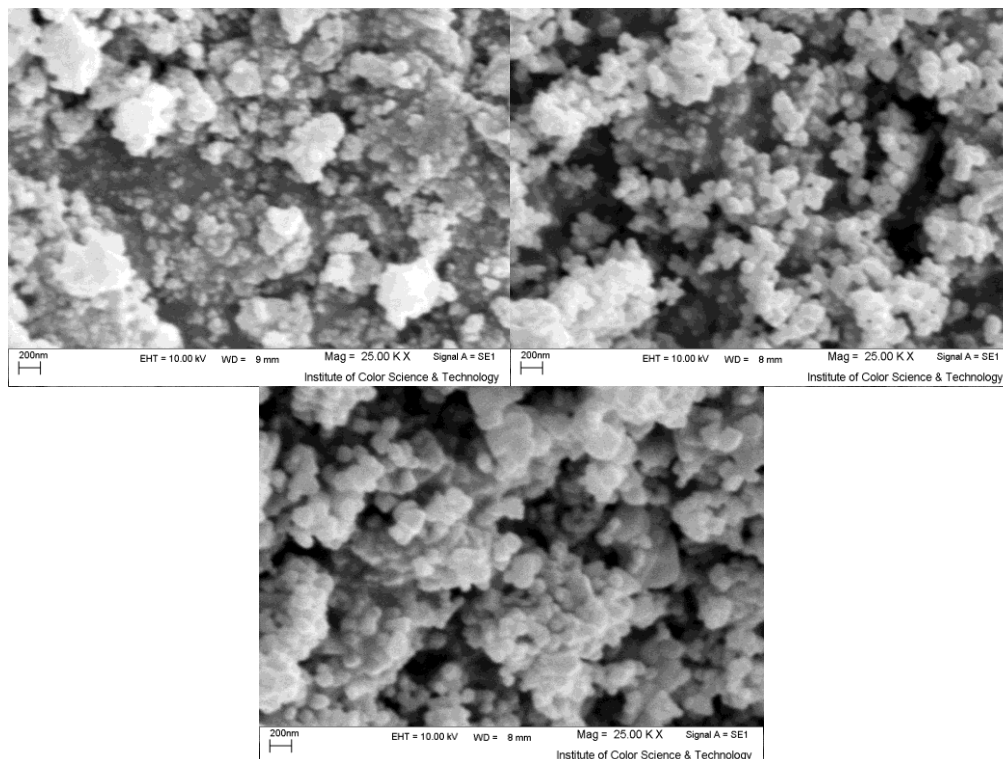
منحنی Tg کاهش وزن ۵۵٪ را تا ۴۵۰°C نشان می دهد. کاهش وزن در دمای حدود ۱۶۰°C مربوط به خروج آب و گازهای جذب شده روی سطح می باشد که با پیک های گرماگیر در منحنی DTA همراه است. کاهش وزن مشاهده شده در محدوده ۳۰۰-۴۵۰°C مربوط به سوختن و تخریب مواد آلی پیش ماده کمپلکس می باشد که با پیک گرمازا در منحنی DTA همراه است. در منحنی DTA پیک گرمازا در حدود ۴۰۰°C مربوط به تشکیل فاز بلوری ورتزیت می باشد. این نتایج همخوانی خوبی با نتایج XRD دارند. با استفاده از طیفسنجی UV-vis خواص نوری نانوذرات اکسید روی تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۴ طیف UV-vis نمونه های سنتز شده را نشان می دهد.

نمونه ها پیک جذبی مشخصی در محدوده ۳۸۰ nm نشان می دهند. این پیک مختص به جذب ذاتی باندگپ اکسید روی به دلیل انتقال الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت ($O2p \rightarrow Zn3d$) می باشد [۲۰]. این منحنی نشان می دهد که نانوذرات سنتز شده دارای لبه جذب در محدوده نور فرابنفش می باشند. جذب قابل توجه نانوذرات اکسید روی در منطقه UV استفاده از این محصول را در کاربردهای پزشکی و دارویی از جمله در ضد آفتاب ها و یا به عنوان ضد عفونی کننده در پمادها توجیه می کند. پیک دیگری در ارتباط با ناخالصی و عیوب ساختاری در طیف مشاهده نشد. این امر ثابت می کند که نانوذرات سنتز شده اکسید روی، بلوری و خالص هستند [۲۰].

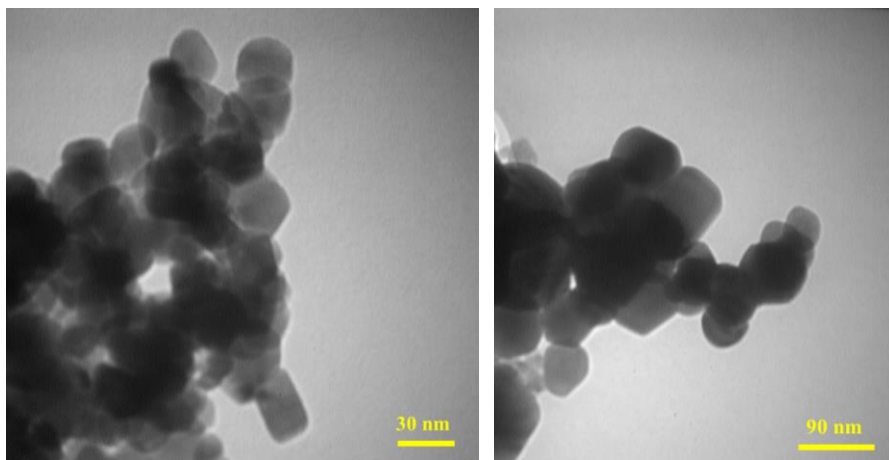
بر اساس بررسی نمونه ها با روش DRS انرژی شکاف باند (ev)



شکل ۴: طیف UV-vis نانوذرات سنتز شده در محدوده ۳۵۰-۸۰۰ nm.



شکل ۵: تصاویر SEM نانوذرات سنتز شده.



شکل ۶: تصاویر TEM نانوذرات سنتز شده.

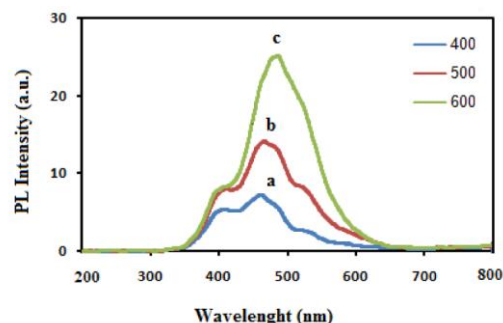
تابش آزاد می‌کنند. طول موج این نور بیشتر از نور تابیده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود سه قله قابل تشخیص هستند: یک قله با شدت زیاد در طول موج تقریبی ۳۷۵ nm که در محدوده طیف فرابنفش قرار می‌گیرد و دو قله دیگر که نسبت به قله اول بسیار ضعیف‌ترند و در طول موج‌های تقریبی ۴۶۰ nm (محدوده طیفی نور آبی) و ۵۱۰ nm (محدوده طیفی نور سبز) واقع شده‌اند. نشر فرابنفش عموماً مربوط به باز ترکیب تابشی اکسیتون‌های آزاد است که نشر لبه نواری نزدیک (NBE) نیز نامیده می‌شود و به نوعی

خواص نوری نانوذرات اکسید روی سنتز شده توسط طیف‌سنجی فوتولومینسانس مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۷ طیف PL این نانوذرات را نشان می‌دهد. پدیده فوتولومینسانس به نشر نور از مواد اشاره دارد که توسط تهییج اپتیکی تولید شده‌اند. در آنالیز جسم تحت تابش نور با انرژی مشخصی قرار می‌گیرد. این فوتون‌ها در برخورد با الکترون‌ها موجب می‌شوند تا انتقال الکترون از لایه‌های با انرژی کم به انرژی بالاتر اتفاق بیفتد. پس از گذشت مدت زمان بسیار کوتاهی، الکترون‌ها به سطح اولیه برمی‌گردند و انرژی خود را به صورت نور یا

۴- نتیجه‌گیری

در این نوشتار نانوذرات اکسید روی با روشی مبتنی بر روش نوین شیمی سبز فرآوری شدند. در این روش کلیه مواد اولیه مورد استفاده غیر سمی بوده و واکنش‌ها در بستر آبی صورت پذیرفت. بررسی فازی نشان داد محصول واکنش‌ها ترکیب تک فاز اکسید روی و فاقد ناخالصی بود. ذرات شبه کریوی منظم، با ابعاد ۳۵-۴۵ nm و با گاف انرژی ۳,۲ eV مورد ارزیابی قرار گرفتند. طیف‌سنجی فوتولومینوسنس نشان داد لبه جذب ترکیب حاصل در محدوده فرابنفش است که می‌تواند کاربردهای صنعتی داشته باشد. به دلیل استفاده از واکنشگرهای محلول در آب و زیستی و انجام واکنش‌ها در آب به عنوان حلال سبز در این روش که مبتنی بر تشکیل کمپلکس معدنی روی با لیگاند محلول در آب حاصل از تراکم مولکول زیستی و سبز گلايسين با سولفوسالیسیل آلدهید است می‌تواند جایگزین مناسبی برای روش‌های شیمیایی با حضور گونه‌های سمی باشد.

بیانگر میزان گاف نواری نیم‌رسانا می‌باشد [۹، ۱۰]. طول‌موج‌های ۴۶۰ nm و ۵۱۰ nm نیز مربوط به گسیل ترازهای تابشی از نقایص سطحی، تهییج‌های اکسیژن و ناخالصی‌های شبکه می‌باشند [۹].



شکل ۷: طیف PL نانوذرات سنتز شده در دماهای مختلف در ۴۰۰°C (a)، ۵۰۰°C (b) و ۶۰۰°C (c).

۵- مراجع

1. C. Karunakaran, S.Kalaivani, P.Vinayagamorthy, S. Dash, Optical, electrical and visible light-photocatalytic properties of yttrium-substituted BiVO₄ nanoparticles. *Mater. Sci. Eng. B.* 187(2014), 53-60.
2. Y. Liu, L. Sun, J. Wu, T. Fang, R. Cai, A. Wei, Preparation and photocatalytic activity of ZnO/Fe₂O₃ nanotube composites. *Mater. Sci. Eng. B.* 194(2015), 9-13.
3. Sh. Jebeli Moeen, M. R. Vaezi, A. A. Yousefi, Chemical Synthesis of Nano-Crystalline Nickel-Zinc Ferrite as a Magnetic Pigment. *Prog. Color Colorants Coat.* 3(2010), 9-17
4. M. Jr. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A.P. Alivisatos. *Sci.* 281(1998), 2013-2016.
5. Z. S. Wang, C. H. Huang, Y. Y. Huang, Y. J. Hou, P.H. Xie, B. W. Zhang, H. M. Cheng, A highly efficient solar cell made from a dye-modified zno-covered TiO₂ nanoporous electrode. *Chem. Mater.* 13(2001), 678-682.
6. J. Siemieniec, P. KrukJustyna, Synthesis of silver and gold nanoparticles using methods of green chemistry, *Chemik.* 67(2013), 842-847.
7. M. Salavati-Niasari, Z. Behfard, M. J. Maddahfar, Controllable synthesis of Bi₂S₃ via a simple hydrothermal approach starting from an inorganic precursor. *Ind. Eng. Chem.* 20(2014), 4066-4075.
8. N. Khorshidi, S. Abedini khorrani, M. E. Oliya, F. Mottiai, Synthesis of CuO-ZnO Nanocomposite and Its Photocatalytic Activity. *Prog. Color Colorants Coat.* 8(2015), 207-215.
9. 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.
10. J. T. Wroblewski, G. J. Long, Inorganic chemistry. Elsevier, 1977, 2752.
11. Y. Karube, Y. Matsushima, A model for an intermediate in pyridoxal catalyzed .gamma.-elimination and .gamma.-replacement reactions of amino acids. *J. Am. Chem. Soc.* 99(1977), 7356-58.
12. A. Pasini, L. Casella, Some aspects of the reactivity of amino acids coordinated to metal ions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 36(1974), 2133-2144.
13. T. Ueki, T. Ashita, Y. Sasada, M. Kakudo, Crystal and molecular structure of N-salicylidene-glycinato-copper(II) hemihydrates. *Acta Crystallogr.* 22(1967), 870-878.
14. L. Casella, M. Gullotti, Coordination modes of histidine. 2. Stereochemistry of the reaction between histidine derivatives and pyridoxal analogs conformational properties of zinc(II) complexes of histidine Schiff bases. *J. Am. Chem. Soc.* 103(1981), 6338-6347.
15. K. S. Bai, D. L. Leussing, Kinetics of formation of N-salicylidene-glycinato-nickel(II), -copper(II), and -zinc(II). Elucidation of the template mechanisms. *J. Am. Chem. Soc.* 89(1967), 6126-6130.
16. B. D. Cullity, Elements of X-ray diffraction. Addison-Wesley Publishing Company, Reading, MA, 1956, 259.
17. A. Mederos, F.G. Manrique, A. Medina, Bases de Schiff como agentes coordinantes. I. Preparación y estudio de la N,N'-metafenilenbis (salicilaldimina) y la de N,N'-2,4-toluenbis (salicilaldimina). *Anales Quimica B.* 77(1980) 33-36.
18. G. O. Carlisle, A. Syamal, K. K. Ganguli, L. J. Theriot, Magnetic properties of some copper(II) complexes of N-salicylideneamino acids and N-2-hydroxy naphthylideneamino acids. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34 (1972) 2761-2765.
19. K. Nakamoto, Infrared and raman spectra of inorganic coordination compounds, Wiley, New York, 1986, p. 232.
20. 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.
21. 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(2003), 1099-1110.
22. C. Ren, B. Yang, M. Wu, J. Xu, Z. Fu, Y. Iv, T. Guo, Y. Zhao, C. Zhu, Synthesis of Ag/ZnO nanorods array with enhanced photocatalytic performance. *J. Hazard. Mater.* 182(2010), 123-129.