PAPER DETAILS

TITLE: SOL-JEL YÖNTEMI ILE HAZIRLANMIS ZnO NANOPARTIKÜLLERIN OPTIMIZASYONU

AUTHORS: N Funda Ak AZEM, Isil BIRLIK

PAGES: 121-127

ORIGINAL PDF URL: https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/587392

Dokuz Eylül Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi Cilt 20, Sayı 58, Ocak, 2018 Dokuz Eylul University-Faculty of Engineering Journal of Science and Engineering Volume 20, Issue 58, January, 2018

DOI: 10.21205/deufmd. 2018205810

Sol-jel Yöntemi ile Hazırlanmış ZnO Nanopartiküllerin Optimizasyonu

N. Funda AK AZEM^{*1}, Işıl BİRLİK¹

¹Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 35390, Buca-İzmir (ORCID: 0000-0002-4446-1437; ORCID: 0000-0003-3098-2001)

> (Alınış / Received: 20.03.2017, Kabul / Accepted: 11.12.2017, Online Yayınlanma / Published Online: 20.01.2018)

Anahtar Kelimeler Özet: Çinko oksit (ZnO) nanopartikülleri mükemmel optik, Nanopartiküller, elektriksel, mekanik ve kimyasal özelliklerinden dolayı ZnO, fotokatalize, kompozit malzemelere, kimyasal, gaz, buhar ve nem Sol-jel duvarlı sensörlerine ve boyaya güneş pillerine uygulanabilmektedir. Bu çalışmanın amacı, sol-jel yöntemiyle ZnO nanopartiküllerin sentezlenmesi ve karakterize edilmesidir. ZnO nanopartikülleri çinko asetat dihidrat ve oksalik asit dihidrat baslangıç kimyasalları ve etil alkol çözücüsü kullanılarak hazırlanmıştır. Başlangıç çözeltisi molar konsantrasyonu, pH ve kalsinasyon sıcaklığı gibi işlem parametrelerinin sentezlenen boyutu üzerine nanopartikül etkisi incelenmiştir. Zn0 nanopartiküllerinin boyutu ZetaSizer cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Sentezlenen ZnO nanopartiküllerinin yapısal ve kimyasal özellikleri X-Işını difraksiyonu (XRD) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar en düşük nanopartikül boyutunun başlangıç çözeltisinin 0,005M değerinde hazırlanması ve 400 °C sıcaklıkta kalsinasyon islemine tabi tutulması sonucunda elde edildiğini göstermiştir.

Optimization of ZnO Nanoparticles Prepared by Sol-Gel Technique

Keywords	Abstract: Zinc oxide (ZnO) nanoparticles can potentially be
Nanoparticles, ZnO, Sol-gel	applied to photo-catalysis, composite materials, chemical, gas,
	vapor, and humidity sensors and dye-sensitized solar cells due to
	their excellent optical, electrical, mechanical and chemical
	properties. The aim of this study was to synthesize ZnO
	nanoparticles by sol-gel technique and characterize them. ZnO
	nanoparticles were prepared from zinc acetate dihydrate and
	oxalic acid dihydrate precursors and ethyl alcohol solvent. The
	effects of process parameters such as the precursor solution
	molar concentration, pH and calcination temperatures on the size
	of the synthesized nanonarticles were investigated. Particle size
	of synthesized 7nO nanonarticles was determined by using a
	ZetaSizer instrument Structural and chemical properties of

N. F. Ak Azem vd. / Sol-jel Yöntemi ile Hazırlanmış ZnO Nanopartiküllerin Optimizasyonu

synthesized ZnO nanoparticles were investigated by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) respectively. Results show that the lowest ZnO nanoparticles size obtained with precursor solution prepared at 0.005M and calcined at 400 °C.

*Sorumlu yazar: funda.ak@deu.edu.tr

1. Giriş

Nanoyapılı malzemeler boyutlarına veni bağlı özellikler ve farklı teknolojilerde uygulama potansiyelleri sebebi ile oldukca dikkat cekmektedir. Nano malzemelerin üretiminde morfoloji ve boyutlarının ele alınması ile özelliklerinin kontrol edilmesi yönünde önemli çabalar sarf edilmektedir [1]. Nanoboyutlu ZnO yapılar günes pilleri, gaz sensörleri, kimyasal absorbandlar, elektriksel ve optik aygıtlar, sıvı faz hidrojenasyon için katalizörler ve fotokatalitik bozunma için katalizör uygulamaları için yaygın olarak çalışılmakta ve üretilmektedir [2]. Bu nedenle nanoboyutlu ZnO yapıların üretimi ve modifikasyonu üzerine arastırmalar oldukca dikkat cekmektedir. ZnO yapılar, önemli avantajlara sahiptir. Birincisi, sahip olduğu 3,37 eV değerindeki geniş bant aralığı ve yüksek bağlanma enerjisi (60 meV) ile önemli bir yarıiletkendir. İkinci olarak elektromekanik olarak eşleşmiş sensörler ve transdüser elde edilmesinde önemli bir piezoelektrik bileşendir. Son olarak, ZnO biyouyumlu olusu sebebi ile biyomedikal uygulamalarında doğrudan kullanılabilmektedir. benzersiz Bu özellikleri ZnO yapıların arastırma ve uygulama çalışmalarında en önemli nanomalzemelerden biri olarak yer almasını sağlamıştır [3].

ZnO nanomalzemelerin üretimi için lazer ablasyon [4], hidrotermal yöntemler [5], elektrokimyasal çöktürme [6], sol-jel yöntemi [7], kimyasal buhar depozitleme [8] ve termal ayrışma [9] gibi birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler

içerisinden sol-jel yöntemi nanopartikül hazırlanmasının kolay olması, düşük maliyetli ürünlerin büyük endüstriyel ölçekli üretime uygulanabilirliği sebebi ile oldukca vavgin olarak kullanılmaktadır [10]. Bunun yanında düsük maliyet, özel ekipman gerektirmemesi çözelti ve kompozisyonu üzerinde etkili olan farklı parametrelerin optimize edilerek özelliklerinin kontrol edilebilirliği sol-jel yönteminin önemli avantajlarıdır [11].

Sol-jel yöntemi ile üretilen malzemelerin yapısal özelliklerine etki eden birçok parametre bulunmaktadır. Bu parametreler sol-jel yöntemindeki hidroliz ve kondenzasyon süreçleri üzerinde önemli etkiye sahip olup en önemlileri sıcaklık, çözelti pH değeri, su/başlangıç kimyasalı oranı, çözelti konsantrasyonu, yaşlandırma ve kurutma şartlarıdır [12, 13].

Bu çalışmada, ZnO nanopartiküllerin sol- jel yöntemi ile üretimi gerçekleştirilmiş olup, çözelti konsantrasyonu ve nanopartikül üretimindeki kalsinasyon sıcaklığının üretilen ZnO nanopartiküllerin yapısal özelliklerine etkisi incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

ZnO nanopartiküllerin sol-jel yöntemi üretiminde başlangıç kimyasalı ile olarak çinko asetat ve oksalit asit dihidrat kullanılmıstır. Cözelti molariteleri 0,005M, 0,01M, 0,1M, 0,2M ve 0,3M olacak sekilde çinko asetat ve oksalit asit karışımları etanol kullanılarak ayrı ayrı hazırlanmış ve birbiri içerisine sürekli karıştırma koşulu altında ilave edilmiştir. Elde

edilen viskoz çözelti ilave olarak 60 dk boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti 80 °C'de 24 saat boyunca kurutulmuş ve farklı sıcaklıklarda (400, 500 ve 600 °C) 2 saat süre ile kalsinasyon işlemine tabi tutularak kalsinasyon sıcaklığının nanopartikül boyutuna etkisi incelenmiştir.

Cözeltilerin pH değerleri WTW marka pH/Cond 3320 Set 2 model pH metre kullanılarak ölçülmüştür. Sol-jel ile üretilen ZnO yöntemi nanopartiküllerin faz yapıları X-Işını difraktometre cihazı ile 40 kV ve 36 mA değerlerinde CuKα radvasvonu kullanılarak incelenmiştir. Zn0 partiküllerin ortalama kristal boyutları Debye-Scherer eşitliği kullanılarak XRD kırınım desenlerinden elde edilmiştir.

Üretilen Zn0 nanopartiküllerin ortalama bovut ölcümleri zeta metrenin dinamik ışık saçılım modu (DLS) kullanılarak ZetaSizer cihazı (Malvern Zetasizer Nano-ZS) yardımı ile ölcülmüstür. ZnO nanopartiküllerin kimyasal bağ yapısı Fourier Dönüşümlü kızılötesi Spektroskopi (FTIR, Perkin Spectrum BX) kullanılarak Elmer 650-4000 cm⁻¹ tarama aralığında analiz edilmistir.

3. Bulgular

Şekil 1'de sol-jel yöntemi ile molarite değerinin 0,1M olduğu başlangıç çözeltisi kullanılarak farklı kalsinasyon sıcaklıklarında (400, 500 ve 600 °C) üretilen ZnO nanopartiküllerin X-Işını kırınım desenleri verilmiştir. Elde edilen tüm ZnO nanopartiküllerin kristal yapıda olduğu görülmektedir. Kırınım desenleri incelendiğinde elde edilen fazın tamamının hekzagonal wurtzite kristal yapısında Zincite (ZnO) fazında (JCPDS 36-1451) olduğu tespit edilmiştir. ZnO fazına ait 31,74°, 34,40°, 36,24°, 47,58° ve 56.64° 2θ karakteristik piklerinin sırasıyla (100), (002), (101), (102)ve (110)

düzlemlerine karşılık geldiği belirlenmistir.



Şekil 1. 400, 500 ve 600 °C kalsinasyonsıcaklıklarındaüretilenznOnanopartiküllerin XRD kırınım desenleri

Üretilen ZnO nanopartiküller için kristal boyutu ölçümü Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Tablo 1'de farklı kalsinasyon sıcaklıklarında üretilen ZnO nanopartiküllerin kristal ve partikül boyutları verilmektedir.

$$D = \frac{0,94\,\lambda}{\beta\cos\theta}$$

Söz konusu formülde, D: kristal boyutu, λ : CuK_α radyasyonu (1,54 A), β: maksimum pikin yarı uzunluk genişliği (FWHM), θ: XRD kırınım desenindeki maksimum pikin 20 değerinden elde edilen Bragg acısı değeridir. Calısmada Zincite fazı için β değeri (101) düzlemine karşılık gelen difraksiyon pikinden hesaplanmıştır. 400, 500 ve 600 °C'de kalsinasyon işlemine tabii tutularak elde edilen Zn0 nanopartiküllerin kristal boyutları sırasıyla 12, 24 ve 32 nm olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan kristal boyutlarında artan kalsinasyon sıcaklığı ile birlikte artış görülmektedir.

Farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanmış ZnO nanopartiküllerin ortalama partikül boyutları 400, 500 ve 600 °C için sırasıyla 95,65, 134,7 ve 226 nm olarak ölçülmüştür. Kalsinasyon sıcaklığı ve partikül boyutu arasında doğrusal bir iliski olduğu gözlemlenmektedir. Elde edilen bu sonuçla 400 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda partikül boyutundaki artışı büvümesi mekanizması tane ile açıklanabilir. XRD analizi ve partikül boyutu ölçümü neticesinde elde edilen sonuçlara göre üretilen Zn0 nanopartiküllere 400 °C'de kalsinasyon islemi yapılması sonucu elde edilmistir.

Tablo 1. Farklı kristalizasyon sıcaklıklarında üretilen ZnO nanopartiküllerin kristal ve partikül boyutu değerleri

Molarite (M)	Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Kristal Boyutu (nm)	Partikül Boyutu (nm)
0,1	400	12	95,65
0,1	500	24	134,7
0,1	600	32	226

Üretilen nanopartikül boyutuna başlangıç çözeltisinin molarite değerinin etkisini incelemek amacıyla farklı molaritelerde (0,005, 0,01, 0,1, 0,2 ve 0,3 M) çözeltiler hazırlanmış ve 400 °C'de kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar, 0,005M değerine sahip çözelti ile elde edilen ZnO nanopartiküllerin 30,11 nm boyutunda olduğunu göstermiştir (Tablo 2).

Tablo 2.Farklı molaritelerdeki başlangıççözeltileri kullanılarak üretilen ZnOnanopartiküller için kristal boyutu vepartikül boyutu değerleri

Molarite (M)	Kristal Boyutu	Partikül Boyutu
(**)	(nm)	(nm)
0,005	16	30,11
0,01	13	57
0,1	12	95,65
0,2	19	129,50
0,3	16	152

Şekil 2'de farklı molaritelerdeki başlangıç çözeltileri kullanılarak 400°C kalsinasyon sıcaklığında üretilen ZnO nanopartiküllerin XRD kırınım desenleri verilmiştir. Tüm piklerin hekzagonal vurzit kristal yapısında zincite fazına

gözlemlenmektedir. karsılık geldiği Yapıda herhangi bir yabancı faz bulunmamaktadır. XRD kırınım deseni incelendiğinde; 31,74°, 34,40°, 36,24°, 47.58° ve 56,64°'de bulunan 20 karakteristik pikleri sırasıyla ZnO fazının (100), (002), (101), (102) ve (110) kafes düzlemlerine karşılık gelmektedir. Bu değerler, JCPDS 36-1451 standart kart değerleriyle uyuşmaktadır. Başlangıç çözeltisinin molarite değişimi ile elde edilen fazın siddetinde değişim meydana pik gelmediği görülmektedir.



Şekil 2. Farklı molaritelerdeki başlangıç çözeltileri kullanılarak üretilen ZnO nanopartiküllerin XRD kırınım desenleri

Partikül boyutunun başlangıç çözeltisinin molarite ve pH değerine bağlı olarak değişimi Şekil 3' de verilmektedir. Elde edilen çözeltilerin pH değerleri 0,005M, 0,01M, 0,1M, 0,2M ve 0,3M molarite değerindeki çözeltiler için sırası ile 2,56, 2,23, 1,87, 1,90 ve 1,92 olarak ölcülmüstür. Elde edilen bakıldığında sonuclara düsük en nanopartikül boyutu 30 nm olup 2,56 pН değerine sahip olan 0.005M başlangıç çözeltisi kullanılarak üretilmiştir. Buradan başlangıç çözeltisinin değişen molaritesi ile pH değerinin 1,92-2,56 aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Literatürde çözelti pH değeri ile partikül boyutu ilişkisi irdelendiğinde asidik çözeltilerde artan cözelti molaritesi ile partikül boyutu arasındaki iliskinin doğru orantılı olduğu görülmektedir [14]. Bu

kapsamda nanopartikül üretiminin gerçekleştirildiği başlangıç çözeltisinin asidik karakterde olduğu ve molaritenin 0,3M değerine çıkması ile partikül boyutunda önemli bir artış olduğu (152 nm) tespit edilmiştir. Bulunan bu sonucun Baruah ve Dutta'nın elde ettiği sonuç ile uyumlu olduğu bulunmuştur.



Şekil 3. Başlangıç çözeltisi molarite ve pH değerlerinin üretilen ZnO nanopartikül boyutuna bağlı olarak değişimi

Başlangıç çözeltisinin farklı sıcaklıklarda kalsine edilmesi ve 400 °C sıcaklığında kalsinasvon farklı molaritelerdeki başlangıç çözeltileri ile üretilen ZnO nanopartiküllerin FTIR spektrumları sırasıyla Sekil 4 ve Sekil 5'de verilmiştir. 708 cm⁻¹ dalga sayısı değerinde Zn-O-Zn titreşiminden kaynaklı pik bulunmaktadır. 1063 cm-1 dalga sayısındaki pik etil alkol varlığından kaynaklanan C-O gerilme moduna karşılık gelmektedir [15]. 3200 ile 3600 cm⁻¹ dalga sayısı aralığındaki O-H gerilme titresimleri ZnO yapısındaki H₂O varlığından kaynaklanmakta ve artan kalsinasyon sıcaklığı ile siddeti azalmakta ve genislemektedir. Asetat ve havada bulunan CO_2 molekülleri sebebiyle 2340 cm⁻¹ dalga sayısı civarında pik oluştuğu tespit edilmiştir [16]. 2860 ve 2950 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında simetrik ve asimetrik C-H bağları sebebiyle pikler ortaya çıkmıştır [17]. 1400 ve 1600 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında asetat grubuna ait (-COOH) simetrik ve asimetrik gerilme modları bulunmaktadır. Bu grupların sentezlenme süreci sırasında

nanopartikül yüzeyine absorplandığı düşünülmektedir. 1000 cm⁻¹ dalga sayısı değerinde bulunan pik asetat grubunun C-O deformasyon moduna karşılık gelmektedir [18]. 1737 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında kuvvetli C=O bant gerilmesi görülmektedir [19]. Metal oksitler atomlar arası titreşimler sebebi ile genellikle 1000 cm⁻¹ dalga sayısının altında absorpsiyon bandı vermektedir. Literatürde, 453 cm⁻¹ dalga sayısı değerindeki absorpsiyon piki ZnO kafesindeki Zn-O gerilme bandına karşılık gelip ZnO yapısını temsil eden karakteristik pik olarak raporlanmıştır [20].



Şekil 4. 400, 500 ve 600 °C'de kalsine edilmiş başlangıç çözeltileri ile üretilen ZnO nanopartiküllere ait FTIR spektrumu



Şekil 5. Farklı molaritedeki başlangıç çözeltileri kullanılarak üretilen ZnO nanopartiküllere ait FTIR spektrumları

4. Tartışma ve Sonuç

Calışmada, sol-jel yöntemi ile üretilen Zn0 nanopartiküllerin boyutunun başlangıç çözeltisinin molaritesi, pH değeri ve kalsinasyon sıcaklığı gibi işlem parametrelerine bağlı olarak değisimi ve bu parametrelerin üretilen nanopartiküllerin yapısal ve kimyasal özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar sol-jel yöntemi ile üretilen nanopartiküllerin boyutunun baslangıc cözeltisinin yüksek molarite değerlerine ve artan kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak arttığını göstermiştir. Belirtilen koşullar altında, en düşük nanopartikül boyutu başlangıç cözeltisinin 0,005M değerinde hazırlanması ve 400 °C sıcaklıkta kalsinasyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TUBİTAK) tarafından 113R023 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

Kaynakça

- [1] Sahoo, T., Kim, M., Baek, J. H., Jeon, S. R., Kim, J. S., Yu, Y. T., Lee, C. R., Lee, I. H. 2011. Synthesis and characterization of porous ZnO nanoparticles by hydrothermal treatment of a pure aqueous precursor, Materials Research Bulletin, Cilt. 46, s. 525–530. DOI: 10.1016/j.materresbull.2011.01.00 2
- Hong, R., Pan, T., Qian, J., Li, H. 2006. Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles, Chemical Engineering Journal, Cilt. 119, s. 71–81. DOI: 10.1016/j.cej.2006.03.003
- [3] Wang, Z. L. 2004. Nanostructures of zinc oxide, Materials Today, s. 26-33. DOI: <u>1</u>0.1016/S1369-7021(04)00286-X

- [4] Tan, D., Zhou S., Qiu, J., Khusro, N. 2013. Preparation of functional nanomaterials with femto second laser ablation in solution, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, Cilt. 17, s. 50-68. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2013.08. 002
- [5] Dong, X., Yang, P., Shi, R. 2014. Fabrication of ZnO nanorod arrays via electrospinning assisted hydrothermal method, Materials Letters, Cilt. 135, s. 96-98. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.07.102
- [6] Chen, Y., Shen, Y., Wang, S., Huang, J. 2014. Fabrication of onedimensional ZnO nanotube and nanowire arrays with an anodic alumina oxide template via electrochemical deposition, Thin Solid Films, Cilt. 570, s. 303-309. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.03.014
- [7] Vafaee, M., Ghamsari, M. S. 2007. Preparation and characterization of ZnO nanoparticles by a novel sol-gel route, Materials Letters, Cilt. 61, s. 3265–3268. DOI: 10.1016/j.matlet.2006.11.089
- [8] Wang, G. Z., Wang, Y., Yau, M.Y., To, C.Y., Deng, C.J., Dickon H.L. 2005. Synthesis of ZnO hexagonal columnar pins by chemical vapor deposition, Materials Letters, Cilt. 59, s. 3870-3875. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.07.023
- [9] Khalil, M. I., Al-Qunaibit, M. M., Alzahem, A. M., Labis, J. P. 2014. Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles by thermal decomposition of a curcumin zinc complex, Arabian Journal of Chemistry, Cilt 7, s. 1178–1184. DOI: 10.1016/j.arabjc.2013.10.025
- [10] Anandan, S., Muthukumaran, S., Ashokkumar, M. 2014. Structural and optical properties of Y, Cu Co-

doped ZnO nanoparticles by solgel method, Superlattices and Microstructures, Cilt. 74, s. 247– 260. DOI: 10.1016/j.spmi.2014.07.008

[11] Reda, S. M. 2010. Synthesis of ZnO and Fe₂O₃ nanoparticles by sol-gel method and their application in dye-sensitized solar cells, Materials Science in Semiconductor Processing, Cilt. 13, s. 417–425. DOI:

doi:10.1016/j.mssp.2011.09.007

- [12] Yasakau, K. A., Carneiro, J., Zheludkevich, M. L., Ferreira, M. G. S. 2014. Influence of sol-gel process parameters on the protection properties of sol-gel coatings applied on AA2024, Surface & Coatings Technology, Cilt. 246, s. 6– 16. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.02.038
- [13] Milea, C.A., Bogatu, C., Duta, A. 2011. The influence of parameters in Silica sol-gel process, Bulletin of the Transilvania University of Braşov Series I: Engineering Sciences, Cilt. 4 (53).
- [14] Baruah, S., Dutta, J. 2009. pHdependent growth of zinc oxide nanorods, Journal of Crystal Growth, Cilt. 311, s. 2549–2554. DOI:

10.1016/j.jcrysgro.2009.01.135

[15] Srivastava, A., Kumar, N., Misra, K. P., Khare, S. 2014. Blue-light luminescence enhancement and increased band gap from calciumdoped zinc oxide nanoparticle films, Materials Science in Semiconductor Processing, Cilt. 26, s. 259–266. DOI: 10.1016/j.mssp.2014.05.001

- [16] Husainn, S., Alkhtaby, L. A., Giorgetti, E., Zoppi, A., Miranda, M. M. 2014. Effect of Mn doping on structural and optical properties of sol-gel derived ZnO nanoparticles, Journal of Luminescence, Cilt. 145, s. 132–137. DOI: 10.1016/j.jlumin.2013.07.003
- [17] Zandi, S., Kameli, P., Salamati, H., Ahmadv, H. Hakimi, M. 2011. Microstructure and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a simple method, Physica B, Cilt. 406, s. 3215–3218. DOI: 10.1016/j.physb.2011.05.026
- [18] Sharma, A., Singh, B.P., Dhar, S., Gondorf, A., Spasova, M. 2012. Effect of surface groups on the luminescence property of ZnO nanoparticles synthesized by solgel route, Surface Science, Cilt. 606, s. L13–L17. DOI: 10.1016/j.susc.2011.09.006
- [19] Patil, S. L., Chougule, M. A., Pawar, S. G., Sen, S., Patil, V. B. 2012. Effect of Camphor Sulfonic Acid Doping on Structural, Morphological, Optical and Electrical Transport Properties on Polyaniline-ZnO Nanocomposites, Soft Nanoscience Letters, Cilt. 2, s. 46-53. DOI: 10.4236/snl.2012.23009
- [20] Sohail, A., Faraz, M., Arif, H., Bhat, S. A., Siddiqui, A. A., Bano, B.2017. Deciphering the interaction of bovine heart cystatin with ZnO nanoparticles: Spectroscopic and thermodynamic approach, International Journal of Biological Macromolecules, Cilt. 95, s. 1056– 1063. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.10.095