

ساخت و مشخصه‌یابی نانورنگدانه‌های $Zn_{1-x}Co_xO$ و مشخصه‌یابی رنگی آنها

امین نخعی مدیح^۱، علی خرسند زاک^{۲*}، راحله پیله ور شهری^۳، رامین مستان^۱

^۱ دانشکده علوم، گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

^۲ مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین، آزمایشگاه تحقیقاتی نانوتکنولوژی، اسفراین، ایران.

^۳ دانشکده علوم، گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، نیشابور، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۷/۲۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۸/۲۶، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۸/۲۸

چکیده نانورنگدانه‌های اکسید روی خالص و آلیبده شده با کبالت به روش شیمیای سل - ژل تهیه شد. سپس برای بررسی خواص ساختاری از نانوپودرها آنالیز پراش پرتوی ایکس (XRD) و آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و برای بررسی خواص نوری نانوپودرها آنالیز طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-vis) مورد بررسی قرار رفت. اندازه نانوبلورک‌ها با استفاده از روش اندازه کرنش (SSP) و آنالیز داده‌های XRD مورد مطالعه قرار گرفت و نشان داد با افزودن ناخالصی به دلیل افزایش فعالیت شیمیایی، بلورک‌ها رشد یافته و اندازه بلورک‌ها افزایش یافته است. مشخصه‌های ریزساختاری نانوپودرهای به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان داد که با افزودن ناخالصی، اندازه ذرات افزایش یافته است. مشخصه‌های نوری شامل جذب و بازتاب برای نانوپودرها اندازه‌گیری شدند که نشان می‌دهد با افزودن ناخالصی میزان جذب کاهش و بازتاب افزایش می‌یابد و همچنین از رابطه تاوک انرژی گاف نوری محاسبه گردید که کاهش گاف نوری با افزودن ناخالصی نشان‌دهنده رشد بلورک‌ها است. آزمون مشخصه‌یابی رنگی بر روی نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزودن کبالت به شبکه ZnO میزان سبزی نمونه‌ها افزایش یافته است.

کلمات کلیدی: اکسید روی، رنگدانه، نانوذره، نانورنگدانه.

Synthesis and Characterization of $Zn_{1-x}Co_xO$ Nanopigments Their Colorimetric Investigations

Amin Nakhaei Madih¹, Ali Khorsand zak^{2*}, Rahele Pilevar Shahry³, Ramin mastan¹

¹ Department of Physics, Payame Noor University, Tehran, Iran.

² Nanotechnology Laboratory, Esfarayen University of Technology, Esfarayen, Iran.

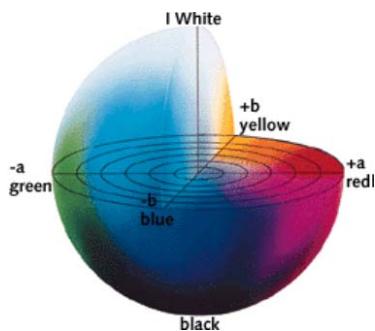
³ Department of Physics, Payam-e-Nor University, Neyshabour, Iran.

Abstract Pure and cobalt doped zinc oxide nanopigments were synthesized by chemical sol-gel method. The structural properties of the prepared nanopigments were investigated by x-ray diffraction (XRD) and transition electron microscopy (TEM) and the optical properties by UV-vis spectroscopy. Both TEM micrographs and size strain plot (SSP) analysis of the XRD results showed that the crystalline size of the samples increased by the dopant increases. It was also indicated that the optical band gap of the prepared nanopigments were increased by the cobalt content increases that is related to the crystalline size increases in presence of cobalt. The colorimetric investigations showed that the color of the prepared white zinc oxide nanopigments were changed to green by adding cobalt to the matrix. As expected, the intensity of the green color was increased as the Co content increases.

Keywords: Zinc oxide, Pigment, Nanoparticles, Nanopigments.

۱ - مقدمه

ابتدایی ترین و مهم ترین سیستم بیان رنگ براساس پیشنهاد CIE تحت عنوان CIEXYZ ارائه گردید. در این سیستم برای ایجاد رنگ سه عامل اصلی منبع نوری، جسم و چشم تعریف گردیده است و مبنی بر سیستم RGB می باشد. هر رنگ باید در شرایط خاص از نظر نوع منبع روشنایی و نوع مشاهده کننده تعریف گردد [۱۲]. این استاندارد در سال ۱۹۷۶ مورد بازبینی قرار گرفت و در آن تجدیدنظر شد و برخاسته از ایده های هرینگ^۱ به مدل CIE (L*a*b*) معروف شد [۱۳] شکل ۱ این مدل، مدل رنگی مستقل و بدون وابستگی به دستگاهی خاص مثل صفحه نمایش، چاپگر و اسکنر است که حیطه رنگی وسیعی را شامل می شود و از مدل های قبلی جامع تر است. در این سیستم، موقعیت رنگ ها را بر روی یک نمودار سه بعدی با سه متغیر مشخص می کند که عبارتند از: متغیر L*، متغیر a* و متغیر b*. متغیر L* یا محور روشنایی که مقدار درخشش یک رنگ را تعیین و اندازه گیری می کند که مقدار آن از L*=0 نمایانگر مشکی تیره و L*=100 نمایانگر سفید روشن می باشد. متغیر a* محور رنگی است که دامنه آن از رنگ سبز تا قرمز است که سبز مقادیر منفی و قرمز مقادیر مثبت می باشد. متغیر b* نیز محور رنگی است که دامنه آن از آبی تا زرد است که آبی مقادیر منفی و زرد مقادیر مثبت را نشان می دهد. مبدأ مختصات (a*, b*=0) نشان دهنده خاکستری خنثی^۲ است و همان طور که مقادیر a* و b* از مبدأ افزایش می یابند، شدت رنگ افزایش می یابد. مقیاس گذاری و حدود محورهای a* و b* به کاربردهای خاص رنگ Lab وابسته است ولی اغلب در محدوده ± 100 یا ۱۲۷- تا ۱۲۷+ می باشد [۱۳].



شکل ۱. فضای رنگ CIE L*a*b* [۱۴]

کلمه پیگمنت یا رنگدانه از کلمه لاتین "pigmentum" گرفته شده است و در اصل به مفهوم ماده مولد رنگ است. رنگدانه های معدنی طبیعی از زمان های ماقبل از تاریخ مورد شناسایی قرار گرفته اند. رنگ آمیزی غارهای پیلستوسن در جنوب فرانسه، شمال اسپانیا و شمال آفریقا با زغال، افرا، منگنز قهوه ای و رس انجام شده است که بیش از ۳۰۰۰ سال قبل قدمت دارند. یکی از مواد اصلی در تولید رنگ های صنعتی، رنگدانه های اکسید فلزی می باشند. به طور معمول این رنگدانه ها نسبت به رنگدانه های آلی دارای هزینه تهیه پایین تر و پایداری بالاتر در برابر گرما، نور، هوازگی و مواد شیمیایی هستند و از این رو بر رنگدانه های آلی برتری دارند [۱۵]. به عنوان مثال از اکسیدهای فلزی هم چون PbO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 و یا ترکیب آنها می باشد [۳ و ۴]. از این میان رنگدانه ای است که به رنگ سفید می باشد و به صورت وسیع برای این منظور مورد استفاده قرار می گیرد [۵]. اکسید روی، یک ماده غیرسمی است و مطالعه خواص اکسید روی نشان داده است که این ترکیب در ابعاد نانو خواص بهتری نسبت به ابعاد ماکروسکوپی دارد، زیرا اندازه کوچک (کمتر از ۱۶۶ نانومتر) نسبت سطح به حجم بزرگ نانوذرات امکان برهم کنش بیشتر با باکتری ها را فراهم می سازد [۶ و ۷]. این ماده با استفاده از روش های گوناگون و جدیدی از جمله هیدروترمال، روش هم رسوبی، اسپری و سل-ژل در دنیا در حال ساخت است، اما روش سل-ژل دارای محبوبیت و کاربرد صنعتی بالاتری نسبت به سایر روش های موجود می باشد [۸-۱۰]. هم چنین این روش می تواند نانوذراتی با کیفیت بالا (تولید ذرات با اندازه یکسان) را در حجمی زیاد تولید کند. هم چنین، این روش قادر است هم زمان دو یا چند نوع نانوذره را با هم تولید کند.

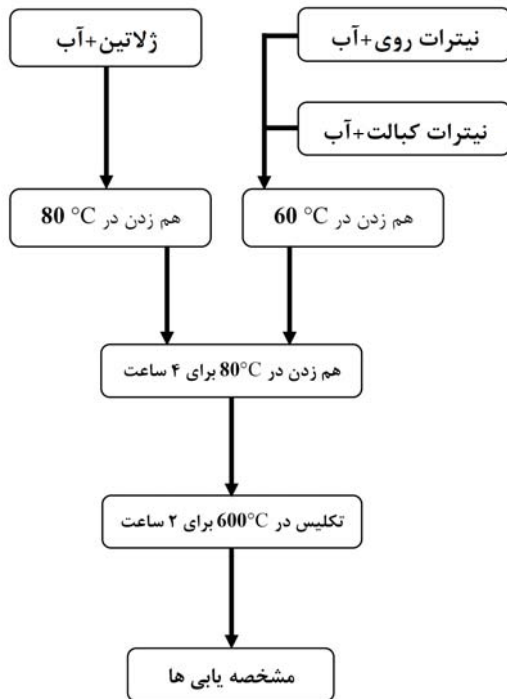
رنگ سنجی، علم اندازه گیری رنگ و جایگزین واکنش های ذهنی با یک سیستم عددی است. این مطالعات با کارهای هلمهولتز، یانگ و ماکسول در اوایل قرن نوزدهم آغاز شد [۱۱]. شروع علمی سیستم تشخیص رنگ در سال ۱۹۳۱ توسط کمیته بین المللی استاندارد CIE^۱ رسمی شده است.

^۱Hering

^۲The neutral gray values

^۱International Commission on Illumination

سانتی‌گراد برای مدت چهار ساعت قرار داده می‌شود (شکل ۲).



شکل ۲. طرح شماتیک مراحل ساخت نمونه‌ها.

۲-۳ ارزیابی نمونه‌ها

۲-۳-۱ مشخصه‌یابی ساختاری و نوری

بررسی خواص ساختاری از نانوپودرها آنالیز پراش پرتوی ایکس (X-ray diffractometer D5000, Philips) و آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM, Hitachi H-7100) و برای بررسی خواص نوری نانوپودرها، آنالیز طیف-سنجی مرئی-فرابنفش (UV-vis, Perkin-Elmer Lambda 35) مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۳-۲ مشخصه‌یابی رنگ‌شناسی

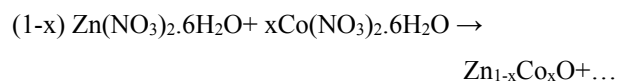
داده‌های مختصات رنگی تحت شرایط $D_{65}/10^\circ$ (D65) شبیه‌سازی شده روشنایی نور روز می‌باشد و 10° زاویه مشاهده‌گر) توسط دستگاه طیف‌سنج نوری کونیکا مینولتا CS۲۰۰۰ (CS-S1۰w) پژوهشکده رنگ تهران در محدوده طول موجی ۳۸۰ تا ۷۸۰ نانومتری محاسبه شدند. منبع نوری با زاویه ۴۵ درجه نسبت به خط عمود بر سطح نمونه‌ها و دستگاه

در این تحقیق مساله این است که آیا می‌توان با افزودن کبالت به عنوان یک ناخالصی به ZnO رنگدانه با رنگ سبز تولید کرد که دارای خاصیت ضدباکتری نیز باشد. در نتیجه می‌توان از این رنگدانه در پوشش مکان‌های مرطوب استفاده نمود. نانوذرات اکسید روی آلاینده با کبالت به روش سل-ژل تهیه شد و آزمایشات ساختاری، رنگ‌شناسی و ضدباکتری بر روی نمونه‌های تولیدی انجام شد.

۲-۲ روش تحقیق

۲-۱ مواد

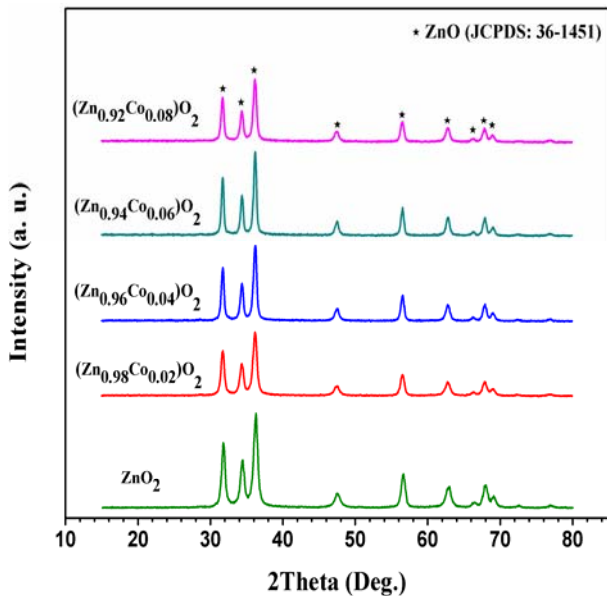
از نیترات روی $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ ، نیترات کبالت $(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ ، ژلاتین (Bovine Skin) به‌عنوان مواد اولیه و آب مقطر به‌عنوان حلال استفاده شد. با در نظر گرفتن جرم مولی مواد، مقادیر جرم نیترات روی و نیترات کبالت با درصد‌های مختلف (۰٫۰۲، ۰٫۰۴، ۰٫۰۶ و ۰٫۰۸) $(x=)$ با استفاده از رابطه



برای ساخت نانوپودر محاسبه شدند. در این آزمایش برای به‌دست آوردن دو گرم ماده نهایی، مقدار چهار گرم ژلاتین در نظر گرفته شد. دلایل استفاده از ژلاتین یکی فراوانی و ارزانی آن و دیگری این است که به دلیل انبساط ناگهانی و زیاد در طی فرایند کلسیناسیون مانع رشد ذرات می‌شود.

۲-۲ سنتز نانوذرات

مقادیر نیترات روی و نیترات کبالت محاسبه شده برای دو گرم ماده نهایی در ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل می‌شود. سپس بشری دیگر در حمام روغن قرار داده شده و مقدار ۸۰ میلی‌لیتر آب مقطر درون آن ریخته و دما بر روی ۸۰ درجه سانتی‌گراد ثابت می‌شود. پس از رسیدن دمای آب به ۸۰، پودر ژلاتین به آن اضافه شده و هم‌زده می‌شود تا محلول نسبتاً شفاف حاصل شود. در ادامه محلول نیترات روی و نیترات کبالت به آن اضافه شده تا یک محلول کاملاً شفاف به‌دست آید و حرارت‌دهی تا هنگامی ادامه داده می‌شود تا ژل شبیه به عسل حاصل شود. در نهایت برای کلسینه کردن، مقدار کمی از ژل را درون بوتله ریخته و بوتله‌ها درون کوره با دمای ۶۰۰ درجه



شکل ۴. طیف بازتاب نانوپودرهای اکسیدروی و آلیاژ شده با کبالت.

اندازه بلورکها با استفاده از روش SSP محاسبه شد. طریقه استفاده از این روش در مرجع [۱۵] پیشتر توضیح داده شده است. نتایج محاسبه اندازه بلورکهای به دست آمده برای نمونههای خالص و آلیاژ شده با کبالت در جدول ۱ آورده شده است. همانطور که ملاحظه می شود اندازه بلورکهای نمونهها با ورود و افزایش ناخالصی کبالت به ساختار اکسید روی افزایش می یابد. این بدان معنا است که عنصر کبالت مانع رشد بلورکهای اکسید روی نشده است. به طور معمول ناخالصی به دلایل مختلف از قبیل اندازه شعاع یونی متفاوت یا فعالیت شیمیایی آنها وقتی وارد شبکه ساختاری یک ماده بستر می گردند باعث به وجود آمدن نقایص بلوری می شوند که این نقایص می تواند در طی فرایند رشد بلور خلل ایجاد کند که البته برای عنصر کبالت در این تحقیق به دلیل شعاع یونی یکسان با روی و ظرفیت شیمیایی برابر، مشکلی برای رشد شبکه ایجاد نمی کند. البته این تاثیر قابل توجه نبوده و فقط اندازه ذرات با افزایش مقدار کبالت از ۲۸ به ۳۸ نانومتر رشد کرده است و به دلیل تغییرات کم در اندازه بلورکها پهنای پیکهای پراش X تاثیر قابل مشاهده ای را نشان نمی دهند.

طیف سنج نوری با زاویه تقریبی صفر درجه نسبت به خط عمود بر سطح نمونهها و فاصله تقریبی ۷۶ سانتی متر نسبت به نمونهها قرار داده شد. نحوه قرارگیری نمونه، منبع نوری و دستگاه در شکل ۳ نشان داده شده است. هدف از این آزمون تعیین مختصات رنگی نمونههای پودری است.

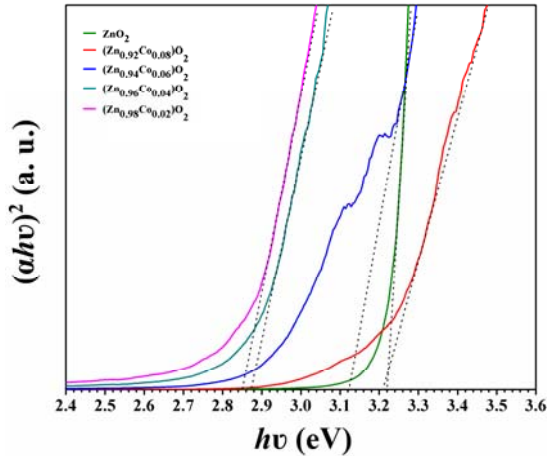


شکل ۳. نحوه قرارگیری منبع نور، نمونه و دوربین.

۳- نتایج و بحث

۳-۱ آنالیز XRD

نمودار پراش X نمونههای خالص و آلیاژ شده با کبالت در شکل ۴ نشان داده شده است. تمام قلههای مشاهده شده مربوط به ساختار هگزاگونال اکسید روی می باشد (JCPDS : ۳۶-۱۴۵۱) و هیچ قله دیگری مربوط به اکسید کبالت یا ترکیبات مشابه در کنار آنها حتی در نمونههای حاوی درصد بالاتر کبالت مشاهده نمی شود. می توان نتیجه گرفت که کبالت درون شبکه هگزاگونال اکسید روی جانشانی شده و ساختاری مجزا با حضور کبالت تشکیل نشده است. هم چنین به دلیل اینکه شعاع های یونی روی و کبالت بسیار نزدیک هم و حدود ۰٫۷۵ می باشد، ورود کبالت به شبکه اعوجاج قابل مشاهده به سیستم وارد نمی کند.



شکل ۶. نمودار $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ اکسید روی خالص و آلیاژ شده با کبالت.

پهنای شکاف باند نمونه‌ها با استفاده روش تاوک (شکل ۶) محاسبه و آنالیز گردید و ملاحظه شد که برحسب انتظار، پهنای شکاف اکسید روی دست‌خوش تغییرات در محدوده ۳٫۳۵ eV (نمونه خالص) تا ۲٫۸۶ eV می‌شود. نتایج در جدول ۲ جمع‌بندی شده است.

جدول ۲. مقدار گاف انرژی نانورنگدانه‌ها.

ترکیب	پهنای باند (eV)
ZnO	۳٫۳۵
Zn _{0.98} Co _{0.02} O	۳٫۲۷
Zn _{0.96} Co _{0.04} O	۳٫۲۵
Zn _{0.94} Co _{0.06} O	۳٫۲۳
Zn _{0.92} Co _{0.08} O	۲٫۸۶

۳-۳ آنالیز TEM

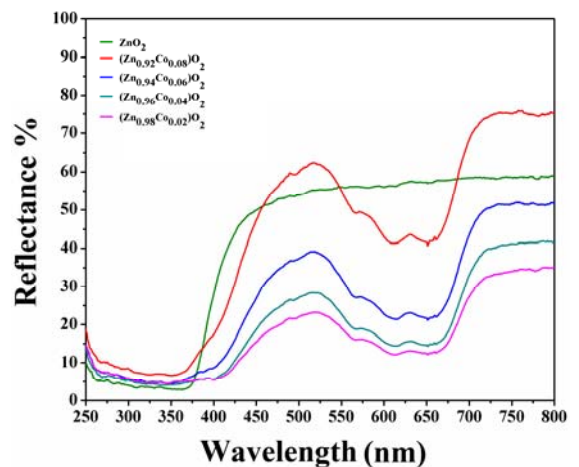
تصاویر نمونه‌های اکسید روی خالص و آلیاژ شده با چهار درصد کبالت در شکل ۷ نشان داده شده است. با توجه به مقیاس نشان داده شده در تصاویر، اندازه ذرات زیر ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. پس از رسم نمودار توزیع اندازه ذرات به کمک روش‌های آماری (SPSS) اندازه متوسط ذرات برای اکسید روی خالص و آلیاژ شده با هشت درصد ناخالصی به ترتیب 40 ± 10 و 52 ± 10 به دست آمد. نتایج فوق نشان‌دهنده رشد بیشتر ذرات آلیاژ شده با کبالت می‌باشد که در تطابق خوبی با نتایج به دست آمده از آنالیز XRD می‌باشد.

جدول ۱. اندازه بلورک‌های نمونه‌ها.

ترکیب	D
ZnO	28 ± 2
Zn _{0.98} Co _{0.02} O	30 ± 2
Zn _{0.96} Co _{0.04} O	34 ± 2
Zn _{0.94} Co _{0.06} O	36 ± 2
Zn _{0.92} Co _{0.08} O	38 ± 2

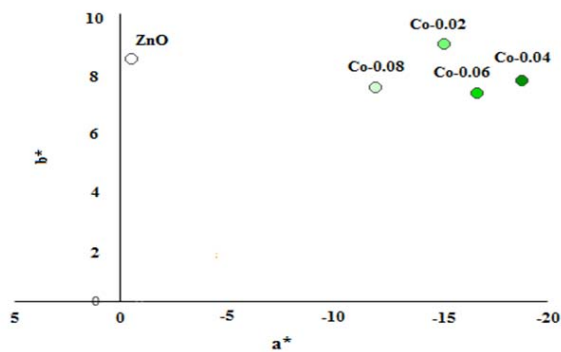
۲-۳ آنالیز UV-vis

طیف‌های بازتابی از نمونه‌های پودری خالص و آلیاژ شده با کبالت در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که در نتایج طیف بازتابی مشاهده می‌شود با افزودن ناخالصی اتفاق مهمی در فرآیند بازتاب نمونه‌ها می‌افتد و مقدار شدت بازتاب کاهش می‌یابد ولی این کاهش در ناحیه طول موج مرئی بین ۵۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر بسیار چشمگیر است. این اتفاق بیانگر تاثیر ناخالصی کبالت در خواص رنگی و نوری اکسید روی می‌باشد. البته برای نمونه آلیاژ شده با ۰٫۰۲ کبالت در خارج این محدوده افزایش بازتاب قابل مشاهده می‌باشد. این تاثیر با افزایش مقدار ناخالصی افزایش می‌یابد. هم‌چنین طول موج لبه جذب که برای نمونه خالص در حدود ۳۷۵ نانومتر است تا حدود ۴۰۰ برای نمونه‌های آلیاژ شده با کبالت افزایش می‌یابد.

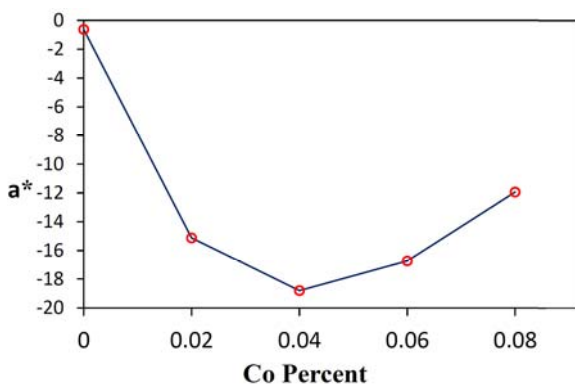


شکل ۵. طیف بازتاب نانوپودرهای اکسید روی خالص و آلیاژ شده با کبالت.

که کدام رنگ بهتر است و بسته به نوع کاربرد از هرکدام از نمونه‌ها می‌توان استفاده کرد.



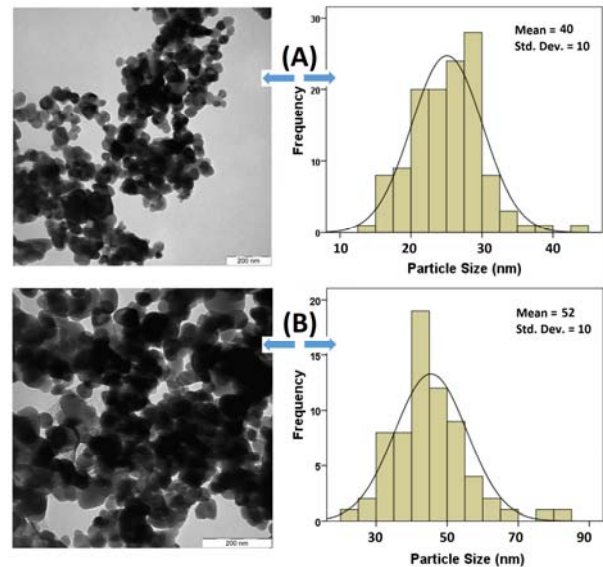
شکل ۸. نمودار مختصات دوبعدی. $a^* - b^*$



شکل ۹. نمودار افت و خیز زردی پودرها براساس درصد کبالت.

۴- نتیجه‌گیری

نانورنگدانه‌های سبزرنگ با آلیاژ اکسید روی با کبالت به روش شیمیایی سل-ژل ساخته شدند. نمونه‌های تولید شده با روش‌های مختلف مورد ارزیابی قرار گرفتند و نتایج زیر حاصل شد. نتایج آزمون ساختارشناسی به روش طیف پراش اشعه x نشان داد که ورود ناخالصی کبالت بر شبکه هگزاگونال اکسید روی اثر چندانی ندارد و قله اضافی در هیچ یک از نمونه‌ها دیده نمی‌شود. آنالیز داده‌های پراش x به روش SSP نشان داد که اندازه بلورک‌ها با افزودن کبالت از مقدار 28 ± 2 برای نمونه خالص تا 28 ± 2 نانومتر برای نمونه آلاینده شده با هشت درصد کبالت افزایش می‌یابد. آنالیز طیف UV-vis در محدوده ۲۵۰-۸۰۰ روی تمام نمونه‌ها انجام شد که تاثیر کبالت بر لبه جذب و میزان بازتاب نمونه‌ها کاملاً مشهود است. با



شکل ۷. تصاویر TEM و دامنه اندازه ذرات مربوطه از نانوپودرهای (A) اکسید روی خالص و (B) آلاینده شده با هشت درصد کبالت.

۳-۴ آنالیز رنگ‌شناسی

آزمون مشخصه‌یابی رنگی بر روی نمونه‌ها انجام داده شد. شکل ۸ تغییرات رنگ نمونه خالص و آلاینده شده با کبالت را نشان می‌دهد. در این جدول L^* محور روشنایی، مقادیر a^* (محور قرمز-سبز) و b^* (محور زرد-آبی) نشان‌دهنده درجه رنگ یا فام رنگ، C^* خلوص و h° فام هستند. در واقع C^* و h° مشخصه‌های رنگی قطبی می‌باشند. افزایش مقادیر منفی a^* در نمونه باعث افزایش رنگ سبز می‌باشد. بیشترین سبزی مربوط به نمونه چهار می‌باشد. میزان افت و خیز سبزی نمونه‌ها در شکل ۹ آورده شده است. جدول ۳ مشخصات کامل رنگی نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

جدول ۳. مقادیر مشخصات نوری نانورنگدانه‌ها.

ترکیب	L^*	a^*	b^*	C^*	h°
ZnO	۹۱,۵۹	-۰,۶۳	۸,۳۷	۸,۴	۹۴,۳۱
Zn _{0.98} Co _{0.02} O	۷۶,۱۷	-۱۵,۱۳	۸,۹۴	۱۷,۵۸	۱۴۹,۴۱
Zn _{0.96} Co _{0.04} O	۷۲,۳	-۱۸,۸	۷,۶۹	۲۰,۳	۱۵۷,۸۳
Zn _{0.94} Co _{0.06} O	۶۶,۲	-۱۶,۷۴	۷,۱۸	۱۸,۲۲	۱۵۶,۷۸
Zn _{0.92} Co _{0.08} O	۶۰,۳۸	-۱۱,۹۴	۷,۴۵	۱۴,۰۷	۱۴۸,۰۲

در شکل‌های ۸ و ۹ به‌وضوح نشان داده شده است که نمونه چهار دارای بیشترین سبزی می‌باشد. البته نمی‌توان گفت

- M.K.; Quinn, C.F., Eds. Springer International Publishing: Cham, 2018; pp 1-4.
12. Zielenkiewicz, W., Margas, E. *Theory of calorimetry*. Springer, Dordrecht: 2002; Vol. 2.
 13. Wyszecski, G., Stiles, W.S. *Color science*. Wiley New York: 1982; Vol. 8.
 14. Malacara, D. In *Color vision and colorimetry: Theory and applications*, 2011; SPIE Bellingham, WA.
 15. Khorsand Zak, A., Abd. Majid, W.H., Abrishami, M.E., Yousefi, R. X-ray analysis of zno nanoparticles by williamson-hall and size-strain plot methods. *Solid State Sciences* 2011, 13, 251-256.

استفاده از نتایج طیف UV-vis پهنای باند نمونه‌ها محاسبه، بررسی و مشاهده شد که پهنای باند از ۳/۳۵ الکترون‌ولت برای نمونه خالص به ۲/۲۸ الکترون‌ولت برای نمونه آلاینده شده با هشت درصد کبالت کاهش می‌یابد که با توجه به افزایش اندازه بلورک‌ها با افزایش مقدار کبالت در نتایج پراش x و TEM قابل پیش‌بینی بود. مشخصه‌یابی رنگی روی تمام نمونه‌ها انجام و مشخص شد که با افزودن ناخالصی کبالت رنگ نمونه‌ها به سبزی می‌گراید ولی میزان و غلظت آن تابعی منظم از مقدار کبالت نیست و نمونه حاوی چهار درصد کبالت دارای بیشترین غلظت سبز رنگی می‌باشد.

مراجع

1. Kattel, S., Liu, P., Chen, J.G. Tuning selectivity of co2 hydrogenation reactions at the metal/oxide interface. *Journal of the American Chemical Society* 2017, 139, 9739-9754.
2. Rizwan, M., Ali, S., Qayyum, M.F., Ok, Y.S., Adrees, M., Ibrahim, M., Zia-ur-Rehman, M., Farid, M., Abbas, F. Effect of metal and metal oxide nanoparticles on growth and physiology of globally important food crops: A critical review. *Journal of hazardous materials* 2017, 322, 2-16.
3. Kaupp, G., Schmidt, U., Schumacher, D., Steinbach, K. Effect pigments comprising a glass flake substrate. Google Patents: 2017.
4. Mariani, F.Q., Borth, K.W., Müller, M., Dalpasquale, M., Anaissi, F.J. Sustainable innovative method to synthesize different shades of iron oxide pigments. *Dyes and Pigments* 2017, 137, 403-409.
5. Artesani, A., Gherardi, F., Nevin, A., Valentini, G., Comelli, D. A photoluminescence study of the changes induced in the zinc white pigment by formation of zinc complexes. *Materials* 2017, 10, 340.
6. Kumar, R., Umar, A., Kumar, G., Nalwa, H.S. Antimicrobial properties of zno nanomaterials: A review. *Ceramics International* 2017, 43, 3940-3961.
7. Podporska-Carroll, J., Myles, A., Quilty, B., McCormack, D.E., Fagan, R., Hinder, S.J., Dionysiou, D.D., Pillai, S.C. Antibacterial properties of f-doped zno visible light photocatalyst. *Journal of hazardous materials* 2017, 324, 39-47.
8. Arabnezhad, M., Afarani, M.S., Jafari, A. Co-precipitation synthesis of zno-tio 2 nanostructure composites for arsenic photodegradation from industrial wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology* 2017, 1-6.
9. Barhoum, A., Van Assche, G., Rahier, H., Fleisch, M., Bals, S., Delplanck, M.-P., Leroux, F., Bahnemann, D. Sol-gel hot injection synthesis of zno nanoparticles into a porous silica matrix and reaction mechanism. *Materials & design* 2017, 119, 270-276.
10. Shao, D., Gao, Y., Cao, K., Wei, Q. Rapid surface functionalization of cotton fabrics by modified hydrothermal synthesis of zno. *The Journal of The Textile Institute* 2017, 108, 1391-1397.
11. Hansen, L.D., Transtrum, M.K., Quinn, C.F. Introduction to calorimetry. In *Titration calorimetry: From concept to application*, Hansen, L.D.; Transtrum,