



مقاله کامل پژوهشی

## اثر دوپ کردن یون مس بر ساختار و خواص ضدباکتریایی نانوذرات اکسید روی

فرزانه ناصریان<sup>۱</sup>، عبدالرضا شیخ مهدی مسگر<sup>۲\*</sup>، زهرا محمدی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد، آزمایشگاه بیومواد، گروه مهندسی و علوم زیستی، دانشکده علوم و فنون نوین، دانشگاه تهران، تهران، ایران

<sup>۲</sup> استادیار، آزمایشگاه بیومواد، گروه مهندسی و علوم زیستی، دانشکده علوم و فنون نوین، دانشگاه تهران، تهران، ایران

### تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۵/۲۸  
دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۶/۲۵  
پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۳/۳۱

### کلیدواژه‌ها:

نانوذرات اکسید روی،  
اکسید روی دوپ شده با یون مس،  
عامل ضدباکتریایی

**چکیده** نانوذرات اکسید روی از دو مسیر متفاوت از طریق فرایند رسوب‌نشانی سنتز شدند و تأثیر متغیرهای فرایند بر ساختار، اندازه و خواص ضدباکتریایی نانوذرات بررسی شد. ریخت‌شناسی و ساختار بلوری به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) مطالعه شد. تصاویر FESEM نشان داد نانوذرات سنتز شده بدون عامل پایدارکننده و در دمای عملیات حرارتی بالاتر، دارای اندازه ذرات در محدوده ۱۲۰-۲۰ نانومتر بودند؛ درحالی‌که اندازه نانوذرات سنتز شده با عامل پایدارکننده در دمای پایین‌تر در محدوده ۷۰-۱۰ نانومتر قرار داشت. از مسیر سنتز حاوی عامل پایدارکننده برای ورود یون مس استفاده شد. نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد افزودن مقادیر کم یون مس ( $Zn_{0.97}Cu_{0.03}O$ ) منجر به ورود این یون در ساختار بلوری اکسید روی خواهد شد؛ درحالی‌که در مقادیر بالاتر ( $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$ )، علاوه بر اکسید روی، فاز اکسید مس نیز تشکیل می‌شود. آزمون ضدباکتریایی در برابر باکتری گرم مثبت *استافیلوکوکوس اورئوس* نشان داد که نانوذرات اکسید روی دوپ شده با غلظت پایین یون مس، از فعالیت ضدباکتریایی بالاتری برخوردارند؛ بنابراین، نانوذرات اکسید روی دوپ شده با یون مس می‌توانند به‌عنوان عامل ضدباکتریایی جدید در کاربردهای پزشکی مورد استفاده قرار گیرند.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.242044.1108>

URL: [http://www.jamt.ir/article\\_126420.html](http://www.jamt.ir/article_126420.html)

### Original Research Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 1, (Spring 2021), 53-63

## Effect of Copper Ion Incorporation on Structure and Antibacterial Properties of ZnO Nanoparticles

Farzaneh Naseryan<sup>1</sup>, Abdorreza S. Mesgar<sup>2\*</sup>, Zahra Mohammadi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> M. Sc. Student, Biomaterials Laboratory, Department of Life Science and Engineering, Faculty of New Sciences and Technologies, University of Tehran, Tehran, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Assistant Professor, Biomaterials Laboratory, Department of Life Science and Engineering, Faculty of New Sciences and Technologies, University of Tehran, Tehran, Tehran, Iran

### Paper History:

Received: 2020-08-18  
Revised in revised form: 2020-09-15  
Accepted: 2021-06-21

**Abstract** Zinc oxide nanoparticles through precipitation method as a cost-effective and flexible process by two different routes were synthesized. The effect of process parameters on the structure, particle size and antibacterial properties of nanoparticles was investigated by using FESEM, XRD and antibacterial test. FESEM micrographs showed that the nanoparticles synthesized at higher heat treatment temperature without

\*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، تهران، تهران، دانشگاه تهران، دانشکده علوم و فنون نوین، گروه مهندسی و علوم زیستی، آزمایشگاه بیومواد، تلفن: ۰۲۱-۸۶۰۹۳۴۲۹، دورنگار: ۰۲۱-۸۸۴۹۷۳۲۴

پیام نگار: [asmesgar@ut.ac.ir](mailto:asmesgar@ut.ac.ir)

Please cite this article as: Naseryan, F., Mesgar, A. S., Mohammadi, Z., "Effect of copper ion incorporation on structure and antibacterial properties of ZnO nanoparticles", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 1, (2021), 53-63. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.242044.1108>).



**Keywords:**ZnO Nanoparticles,  
Cu-Doped ZnO,  
Antibacterial Agent

the use of stabilizing agent have particle size within 20-120 nm but those synthesized using stabilizing agent at lower heat treatment temperature have a smaller size in the range of 10-70 nm. In other to incorporate copper into the ZnO structure, the stabilizing agent-containing route was used. The XRD results showed that the use of low concentration of copper led to incorporation of Cu into the ZnO structure. However, two phases of copper oxide and zinc oxide were formed when the higher concentration of copper was used. The antibacterial test against gram-positive bacteria *Staphylococcus aureus* proved the higher antibacterial activity of the copper doped zinc oxide. The findings indicate that the copper doped zinc oxide nanoparticles may be a good candidate of antibacterial agent for biomedical applications.


<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.242044.1108>
[URL: http://www.jamt.ir/article\\_126420.html](http://www.jamt.ir/article_126420.html)
**۱- مقدمه**

پیدایش پادزیست‌ها<sup>۱</sup> باعث بروز تحول در جنبه‌های مختلف علوم پزشکی شده است؛ هرچند امروزه، بازپیداری بیماری‌های عفونی و سیر تکاملی باکتری‌های مقاوم در برابر آنتی‌بیوتیک‌ها، تهدید جدی برای سلامت عمومی در سراسر جهان به شمار می‌رود. توسعه دسته جدیدی از مواد ضدباکتریایی برای رفع چالش باکتری‌های مقاوم به داروها ضروری است و تلاش‌های فراوانی به‌وسیله پژوهشگران برای تولید چنین عوامل ضدباکتریایی جدید با کارکرد نوین انجام شده است [۱]. در این راستا، در سال‌های اخیر، نانوذرات غیرآلی به دلیل کاربردشان در طیف گسترده‌ای از زمینه‌های مختلف علوم زیستی به‌ویژه فناوری‌های نانو و دارویی، از اهمیت قابل توجهی برخوردار شده‌اند؛ به‌طوری‌که می‌توان به کاربرد آن‌ها در ره‌ایش هدفمند دارو، ژن‌درمانی و تحلیل دی‌ان‌ای، عامل ضدباکتریایی، تسریع ترمیم زخم و حسگرهای زیستی<sup>۲</sup> اشاره کرد [۲]. اکثر فلزات و متالوئیدها<sup>۳</sup>، عناصر کمیاب ضروری برای توسعه، رشد و تمایز همه دستگاه‌های زنده از جمله باکتری‌ها هستند که در فرایندهای واکنش اکسایش-کاهش<sup>۴</sup>، تنظیم فشار اسمزی<sup>۵</sup> و حفظ تعادل یونی ایفای نقش می‌کنند. باین‌حال، ثابت شده است که مقدار اضافی آن‌ها تأثیر مهمی بر فرایندهای میکروبی دارد [۳]. نانوذرات از طریق سازوکارهای مختلفی از جمله پیوند با پروتئین‌های داخل سلولی و غیرفعال کردن آن‌ها، تولید گونه‌های اکسیژن واکنشی و تخریب مستقیم دیواره سلول باعث از بین رفتن باکتری می‌شوند [۴]. در میان این نانوذرات، اکسیدهای فلزی CuO، TiO<sub>2</sub>، ZnO، SiO<sub>2</sub>، Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و CeO<sub>2</sub> اغلب به‌عنوان عوامل ضدباکتریایی، مورد استفاده قرار می‌گیرند [۵].

اکسید روی (ZnO)، یک نیمه‌هادی با شکاف نوار در

محدوده ۳/۴ الکترون‌ولت است و انرژی اتصال اکسایتون<sup>۶</sup> نسبتاً عریضی در محدوده ۶۰ میلی‌الکترون‌ولت در دمای محیط دارد [۶]. نانوذرات اکسید روی به‌علت فعالیت فوتوکاتالیستی<sup>۷</sup>، پایداری بالا، ویژگی ضدباکتریایی و عدم سمیت، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۷]. هنگامی‌که از راهبرد سنتز زیست‌الهام<sup>۸</sup> استفاده می‌شود، بلورهای اکسید روی به شکل ورتزیت<sup>۹</sup> تشکیل می‌شود. ساختار ورتزیت از تعدادی صفحات متناوب از یون‌های Zn<sup>2+</sup> و O<sup>2-</sup> با کوردیناسیون<sup>۱۰</sup> چهاروجهی تشکیل شده است که به‌طور متناوب در راستای محور «C» امتداد یافته‌اند؛ در نتیجه ساختاری بدون تقارن مرکزی تشکیل می‌شود که خواص پیروالکترونیک و پیروالکترونیک دارد [۸].

نانوذرات مس با برخورداری از خواص ضدباکتریایی قوی علیه طیف گسترده‌ای از ریزاندامگان<sup>۱۱</sup> مقاوم در برابر پادزیست‌ها، به‌عنوان عامل ضدباکتریایی جدید، مورد توجه قرار گرفته است. اگرچه مس عامل ضدباکتریایی قوی و تأثیرگذاری است، اما گران بوده و برای پوشش سطوح با مساحت زیاد به‌صرفه نیست. علاوه‌براین، برخلاف اکسید روی که شفاف است، فیلم‌های نازک فلز مس یا اکسید مس (CuO) شفاف نیستند، بلکه کدر یا رنگی‌اند و این موضوع سبب می‌شود تا در کاربردهای مرتبط با زیبایی (به‌عنوان مثال بافت پوست) دچار محدودیت شوند. باین‌حال، استفاده از مس به‌عنوان عامل دوپ‌شده در زمینه<sup>۱۲</sup> اکسید روی، علاوه‌بر این‌که مسئله زیبایی و شفافیت اکسید روی را تحت تأثیر قرار نمی‌دهد، ممکن است خواص ضدباکتریایی آن را افزایش دهد. استفاده از مس دوپ‌شده در اکسید روی می‌تواند با کاهش محدوده شکاف

<sup>6</sup> Exciton

<sup>7</sup> Photocatalytic

<sup>8</sup> Biomimetic

<sup>9</sup> Wurtzite

<sup>10</sup> Coordination

<sup>11</sup> Microorganism

<sup>12</sup> Matrix

<sup>1</sup> Antibiotics

<sup>2</sup> Biosensors

<sup>3</sup> Metalloid

<sup>4</sup> Redox Reaction

<sup>5</sup> Osmotic Pressure

(IPX0، شرکت بهداد) به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک شد. در مرحله آخر پودر به دست آمده در داخل بوته آلومینایی ریخته شد و در کوره (F21L، شرکت کوره آذر) در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. سرعت گرم کردن دما ۵ درجه سلسیوس بر دقیقه بود.

در مسیر سنتز شماره (۲) (کد: Z2)، ۵/۹۴۹۸ گرم زینک نیترات، ۰/۸ گرم سدیم هیدروکسید و یک درصد وزنی کربوکسی متیل سلولز<sup>۶</sup> (CMC،  $C_8H_{15}NaO_8$ ،  $MW=80000$ ، MetsaSerl, Finland) به طور جداگانه و هم‌زمان در ۴۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه و در دمای اتاق توسط همزن مغناطیسی هم زده شدند. محلول حاوی CMC به محلول دارای زینک نیترات افزوده شد و به مدت یک ساعت هم زده شد. سپس محلول سدیم هیدروکسید قطره قطره به محلول بالا اضافه شد و به مدت ۱ ساعت تحت همزن قرار گرفت. سوسپانسیون به دست آمده برای دو بار و به مدت ۱۰ دقیقه تحت اولتراسونیک پروب‌دار با توان ۱۰۰ وات قرار گرفت و پس از آن برای سه بار و به مدت ۵ دقیقه و سرعت ۱۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ (Centrifuge MF 20-R, AWEL) شد تا pH محلول به ۷ برسد. سپس به مدت ۲۴ ساعت در داخل آون با دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس خشک شد. در مرحله آخر پودر به دست آمده در داخل بوته آلومینایی ریخته شد و در کوره (F21L، شرکت کوره آذر) در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفت.

برای سنتز نانوذرات اکسید روی دوپ شده با مس، از مسیر سنتز شماره (۲) استفاده شد. در این فرایند برای به دست آوردن نانوذرات اکسید روی دوپ شده با مس  $(Zn_{1-x}Cu_xO, x=0/03, 0/05)$  به عنوان مثال  $(Zn_{0.97}Cu_{0.03}O)$  از ۵/۷۶۹۵ گرم زینک نیترات، ۰/۱۴۴۹ گرم مس نیترات  $(Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O, \geq 98\%, \text{SUMCHUN})$ ، ۰/۸ گرم سدیم هیدروکسید و یک درصد وزنی CMC هر کدام به صورت جداگانه در ۴۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه استفاده شد و به طور هم‌زمان در دمای اتاق هم زده شدند و فرایند مشابه روش سنتز شماره (۲) ادامه پیدا کرد.

نوار در اکسید روی، به فیلم‌ها این امکان را بدهد که در طیف نور مرئی و فرابنفش شفاف باشند که این جذب بالاتر اشعه، خود سبب افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید روی می‌شود. از سوی دیگر، فرایند دوپ کردن امکان حمله به باکتری را به طور هم‌زمان از هر دو یون  $Zn^{2+}$  و  $Cu^{2+}$  در هر دو محیط تاریک و روشن افزایش می‌دهد [۹].

فرایندهای سنتز متفاوتی برای آماده‌سازی نانوذرات اکسید روی مورد استفاده قرار می‌گیرند. از جمله این فرایندها می‌توان به تجزیه حرارتی، رسوب بخار شیمیایی، پیرولیز پاششی<sup>۱</sup>، اکسیداسیون فاز بخار، انتقال حرارت با بخار، چگالش، هیدروترمال<sup>۲</sup>، سل-ژل<sup>۳</sup> و آسیاب کاری گلوله‌ای<sup>۴</sup> اشاره کرد [۱۰]. در این میان رسوب‌نشانی فرایندی کم‌هزینه است که امکان ساخت نمونه در حجم زیاد را بدون نیاز به مواد اولیه گران و تجهیزات پیچیده فراهم می‌کند [۱۱].

## ۲- روش تحقیق

در این پژوهش، پس از تهیه مواد اولیه مناسب، در سنتز نانوذرات اکسید روی از فرایند رسوب‌نشانی با دو مسیر متفاوت استفاده شد. در مسیر سنتز شماره (۱) (کد: Z1)، ابتدا ۶/۱۷۱۵ گرم زینک نیترات  $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O, \geq 98\%, \text{SUMCHUN})$  و ۲/۱۷۴۵ گرم سدیم هیدروکسید  $(NaOH, \geq 96\%, \text{Merck})$  به ترتیب در ۴۰ و ۲۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شدند و در دمای اتاق به مدت ۱۵ دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم‌زده شدند. سپس محلول‌های به دست آمده به طور هم‌زمان در بالن حاوی ۴۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه که در داخل حمام روغن در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس قرار داشت، ریخته شده و مخلوط برای ۲ ساعت هم زده شد. سپس سوسپانسیون به دست آمده دو بار با آب دیونیزه شسته و صاف<sup>۵</sup> شد و بعد از آن دوباره آب دیونیزه به آن اضافه و در دستگاه اولتراسونیک پروب‌دار (۲۰ کیلوهرتز، ۴۰۰ وات، Ultrasonic Homogenizer، شرکت توسعه فناوری) به مدت ۱۵ دقیقه با توان ۳۵۰ وات قرار گرفت. پس از آن، محلول در داخل آون

<sup>1</sup> Spray Pyrolysis

<sup>2</sup> Hydrothermal

<sup>3</sup> Sol-Gel

<sup>4</sup> Ball-Milling

<sup>5</sup> Filter

<sup>6</sup> Carboxymethyl Cellulose (CMC)

میکرولیتر سرم فیزیولوژیک رقیق شد و ۱۰ میکرولیتر از محلول رقیق شده از هر نمونه بر روی محیط کشت آگار پخش شد. در مرحله آخر، پتری‌دیش‌ها به مدت ۲۴ ساعت در گرم‌خانه با دمای ۳۷ درجه سلسیوس قرار گرفتند [۱۲].

با شمارش کلونی‌های هر نمونه، عملکرد آنتی‌باکتریال نمونه‌ها مشخص شد. نرخ کاهش تعداد کلونی ریزاندامگان مطابق با معادله (۱)، محاسبه شد. طبق فرمول، مقدار R درصد نرخ کاهش و A و B، تعداد ریزاندامگان نمونه‌ها و نمونه کنترل می‌باشند [۱۳].

$$R(\%) = [(B-A)/B] \times 100 \quad (1)$$

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی ریخت‌شناسی و آنالیز عنصری پودرها

شکل (۱-الف) ریزنگار<sup>۱</sup> FESEM و شکل (۲-الف) (Z1) نمودار توزیع اندازه ذرات Z1 را نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ذرات دارای ریخت‌شناسی کروی بدون رشد جهت‌دار و با میانگین اندازه ذرات حدود ۸۰ نانومتر هستند. ریزنگار FESEM و نمودار توزیع اندازه ذرات Z2 به ترتیب در شکل (۱-ب) و شکل (۲-ب) (Z2) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه Z2 دارای ریخت‌شناسی کروی، بدون رشد جهت‌دار و با میانگین اندازه ذرات حدود ۴۱ نانومتر است.

از روش‌های مختلفی همچون هیدروترمال [۱۴]، سل-ژل [۱۵]، بیوستز [۱۶] و یا رسوب‌نشانی [۱۷] برای سنتز نانوذرات اکسید روی استفاده شده است. اندازه ذرات و ریخت‌شناسی نانوذرات سنتز شده بسته به روش سنتز متفاوت است؛ به‌عنوان مثال، اکسید روی سنتز شده به روش هیدروترمال دارای ریخت‌شناسی نانومیله‌ای است [۱۴]. رسوب‌نشانی از جمله روش‌های سنتز است که درعین سادگی، دستیابی به انواع ریخت‌شناسی‌های مختلف اکسید روی را به کمک عامل پوشش‌دهنده یا پایدارکننده فراهم می‌کند [۱۸]. براساس پژوهش‌های صورت‌گرفته، متغیرهای فرایند، بر ساختار، ریخت‌شناسی و اندازه ذرات مؤثر هستند [۱۹].

نمونه‌ها برای بررسی ساختار بلوری نانوذرات سنتز شده، تحت آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)<sup>۱</sup> قرار گرفتند. بدین منظور از دستگاه پراش پرتو ایکس (X'Pert PRO MPD, PANalytical Company) با تابش Cu-Kα و با گام اسکن ۰/۰۲۶ درجه و زمان اسکن ۴۳/۱ ثانیه استفاده شد و داده‌های به دست آمده توسط نرم‌افزارهای Xpert High Score و Maud مورد بررسی قرار گرفتند.

از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)<sup>۲</sup> مجهز به سیستم طیف‌سنجی تفکیک انرژی ایکس (EDS)<sup>۳</sup> مدل Tescan برای مطالعه ریخت‌شناسی، اندازه ذرات پودر سنتز شده و آنالیز عنصری استفاده شد. به این منظور ابتدا سطح نمونه‌ها با لایه نازکی از طلا به روش کندوپاش پوشش داده شد.

برای آزمون حساسیت ضد میکروبی نانوذرات به روش کشت سطحی<sup>۴</sup>، از باکتری‌های استافیلوکوکوس اورئوس<sup>۵</sup> (ATCC 25923) و اشرشیا کولی<sup>۶</sup> (ATCC 25922) استفاده شد. پیش از انجام آزمون، تمام وسایل و مواد مورد استفاده در آزمایش توسط اتوکلاو استریل شدند و تمام مراحل، زیر هود زیستی انجام شد. ابتدا برای آماده کردن سوسپانسیون از باکتری مورد نظر، حداقل چهار کلونی مشابه از باکتری که قبلاً کشت شده بود، با استفاده از لوپ برداشته و به یک فالكون حاوی سرم فیزیولوژیک منتقل شد. فالكون توسط دستگاه شیکر لوله<sup>۷</sup>، هم‌زده شد و سپس محدوده جذب محلول باکتریایی توسط دستگاه اسپکتروفتومتر<sup>۸</sup> خوانده شد؛ تا جذب آن در محدوده ۰/۸-۰/۱۳ (۱۰<sup>۸</sup> باکتری در هر میلی‌لیتر) قرار گیرد. سپس ۳۰۰ میکرولیتر محلول باکتریایی بر روی پلیت حاوی ۰/۰۱ نمونه ریخته شد و به مدت ۲۴ ساعت در گرم‌خانه<sup>۹</sup> با دمای ۳۷ درجه سلسیوس نگهداری شد. پس از ۲۴ ساعت محلول نهایی (باکتریایی + عصاره نمونه) توسط سرم فیزیولوژیک با نسبت ۱۰ میکرولیتر محلول نهایی به ۹۰

<sup>1</sup> X-Ray Diffraction

<sup>2</sup> Field Emission Scanning Electron Microscopy

<sup>3</sup> Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy

<sup>4</sup> Spread-Plate Method

<sup>5</sup> Staphylococcus aureus

<sup>6</sup> Escherichia coli

<sup>7</sup> Vortex

<sup>8</sup> Spectrophotometer Uv-Vis

<sup>9</sup> Incubator

حضور سدیم در CMC، ماهیتی پلی‌الکترولیت<sup>۲</sup> به آن می‌دهد و آن را به ماده‌ای هوشمند تبدیل می‌کند؛ ماده‌ای که به pH و تغییرات قدرت یونی حساسیت نشان می‌دهد. همچنین با افزایش pH، گروه‌های کربوکسیلیک موجود در CMC یونیزه<sup>۳</sup> می‌شوند و زنجیره‌های پلیمری با بار آنیونی ایجاد می‌کنند [۲۵]. اکسید روی، بلوری قطبی است که صفحه (۰۰۰۱) آن قطب مثبت و غنی از کاتیون‌های روی و صفحه (۰۰۰۱-) قطب منفی و غنی از آنیون‌های اکسیژن است [۲۶]. با افزودن سدیم هیدروکسید از یکسو، جوانه‌های اکسید روی شروع به جوانه‌زنی کرده و از سوی دیگر محیط واکنش، بازی می‌شود و زنجیره‌های CMC بار منفی پیدا می‌کنند؛ بنابراین صفحه (۰۰۰۱) به گروه پلیمری جذب می‌شود و بین گروه‌های  $Zn^{2+}$  و زنجیره‌های با بار منفی پلیمر، جذب الکترواستاتیک اتفاق می‌افتد. به احتمال زیاد این برهم‌کنش ایجاد شده بین بار سطحی و مایع یونی می‌تواند انرژی سطحی صفحه قطبی را کاهش دهد و به این ترتیب تاحدی مانع از تجمع و افزایش اندازه نانوذرات اکسید روی شود.

با مقایسه بین دو مسیر سنتز نانوذرات اکسید روی و مشاهدات به دست آمده، مسیر سنتز شماره (۲) به علت کاهش قابل ملاحظه اندازه ذرات، به عنوان مسیر اصلی سنتز نانوذرات اکسید روی دوپ شده با یون مس انتخاب شد.

شکل (۱-ج) ریزنگار FESEM و شکل (۲-ج) (CZ1) نمودار توزیع اندازه ذرات اکسید روی دوپ شده با ۳ درصد یون مس را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ذرات دارای ریخت‌شناسی کروی، بدون رشد جهت دار و با میانگین اندازه ذرات حدود ۳۳ نانومتر هستند. این کاهش اندازه ذرات نسبت به ذرات اکسید روی خالص، به اعوجاج شبکه اکسید روی به وسیله ناخالصی خارجی ( $Cu^{2+}$ ) نسبت داده می‌شود که کاهش جوانه‌زنی و به دنبال آن کاهش نرخ رشد بلور اکسید روی را به دنبال دارد [۱۴]. از سوی دیگر، تفاوت شعاع یونی بین دو یون  $Cu^{2+}$  و  $Zn^{2+}$  و نفوذ و جایگزینی  $Cu^{2+}$  با شعاع یونی کوچک‌تر (۰/۷۳ آنگستروم) با  $Zn^{2+}$  با شعاع یونی بزرگ‌تر (۰/۷۴ آنگستروم)، سبب کوتاه‌تر شدن طول محور «c»

افزودن یون مس و ورود آن به ساختار اکسید روی به روش رسوب‌نشانی نیز توسط پژوهشگران مختلف بررسی شده است. نتایج حاکی از آن است که افزودن مقادیر کم یون مس باعث کاهش اندازه نانوذرات اکسید روی می‌شود [۱۷]. روش رسوب‌نشانی، معمولاً نانوذرات کروی اکسید روی تولید می‌کند [۲۰ و ۲۱]. برای کنترل اندازه ذرات در سنتز نانوذرات اکسید روی از عامل پایدارکننده همچون ژلاتین [۲۰]، کربوکسی‌متیل سلولز [۲۲]، پلی‌اتیلن اکساید [۲۳] و نشاسته [۲۴] استفاده شده است.

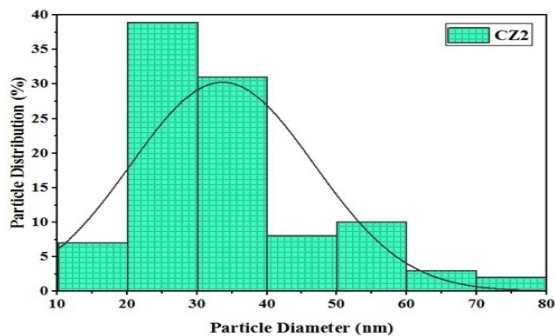
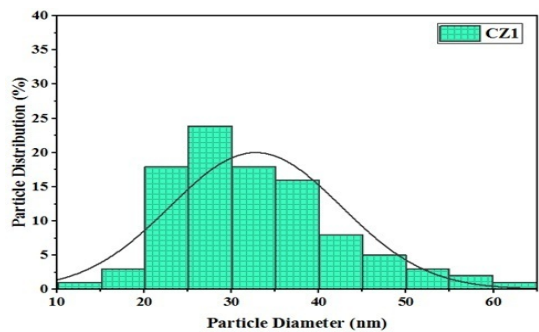
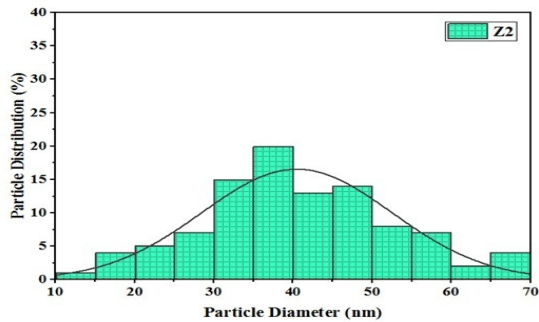
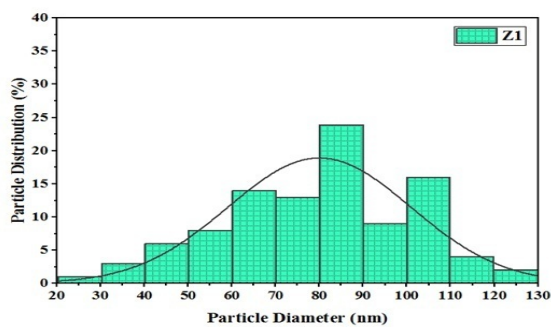
بر اساس نتایج به دست آمده از مطالعات قبل، در این پژوهش از دو مسیر متفاوت فرایند رسوب‌نشانی برای سنتز نانوذرات اکسید روی استفاده شد. در مسیر سنتز شماره (۱)، از دمای واکنش ۱۰۰ درجه سلسیوس برای سنتز نانوذرات اکسید روی استفاده شد. علت استفاده از این دما این بود که اندازه ذرات به دست آمده در دمای واکنش بالا بسیار کوچک‌تر از اندازه ذرات به دست آمده در دمای واکنش پایین است؛ زیرا با افزایش دمای واکنش، جوانه‌های بیشتری تشکیل می‌شوند و غلظت بالای جوانه‌ها مانع از رشد منظم و سامان‌مند شده و باعث تجمع سریع نانوذرات جوانه‌زده به نانوذرات با ماهیت بس‌بلوری<sup>۱</sup> می‌شود [۱۶ و ۱۷]. انرژی سطحی بالای نانوذرات، واکنش‌پذیری شدید آن‌ها را به دنبال دارد که این امر سبب تجمع نانوذرات می‌شود. به منظور جلوگیری از رشد خود به خودی و تجمع ذرات، محققان از لیگاندهای آلی مختلف برای کنترل اندازه و ریخت‌شناسی نانوذرات استفاده کرده‌اند [۲۴]. در مسیر سنتز شماره (۲)، از کربوکسی‌متیل سلولز به عنوان عامل پایدارکننده یا پوشش‌دهنده استفاده شد. این پلیمر از دو جهت می‌تواند اندازه ذرات تشکیل شده را کاهش دهد. یون‌های فلزی دوظرفیتی می‌توانند با گروه‌های عاملی پلی‌ساکاریدها از جمله CMC (گروه‌های هیدروکسیل و گلوکوزید) کمپلکس تشکیل دهند [۲۲]. در نتیجه این احتمال وجود دارد که اکثر یون‌های روی (Zn) به مولکول‌های CMC اتصال پیدا کنند. بر این اساس، جوانه‌زنی و رشد اولیه بلورهای اکسید روی ممکن است در داخل CMC رخ دهد و حضور پلیمر می‌تواند تجمع ذرات و همچنین رشد جهت دار آن‌ها را محدود کند. از سوی دیگر،

<sup>2</sup> Polyelectrolyte

<sup>3</sup> Ionization

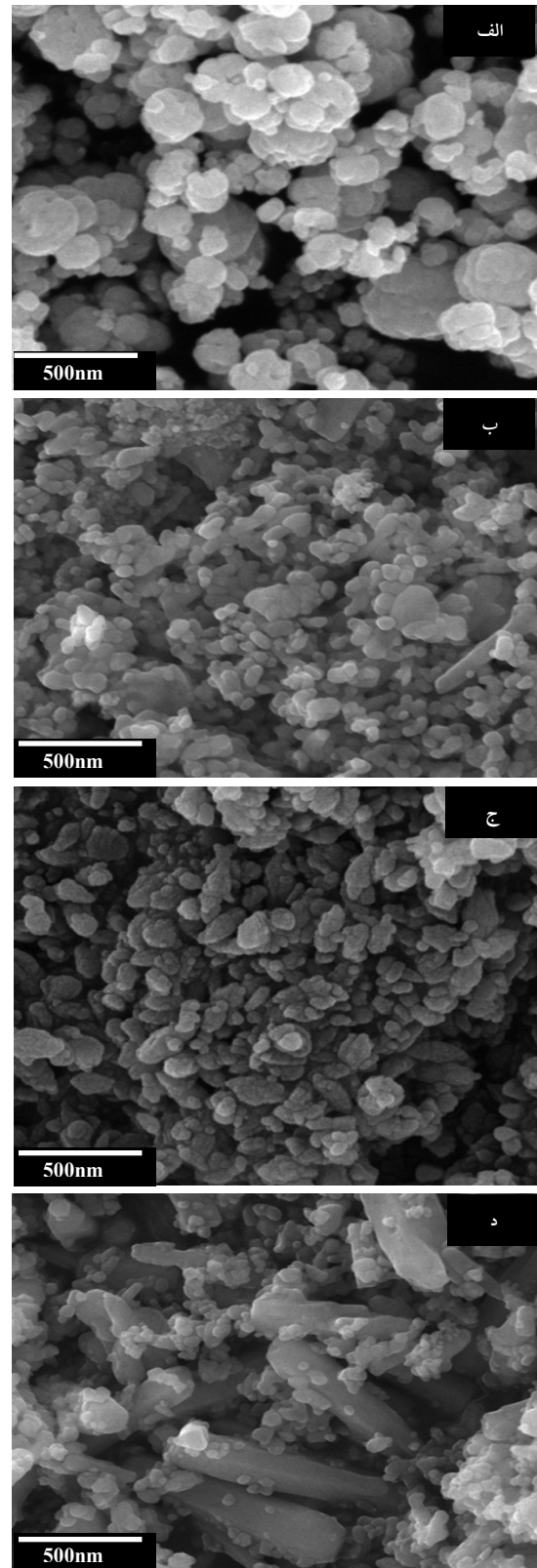
<sup>1</sup> Polycrystalline

در شکل (۱-د) و شکل (۲-د) (CZ2) ریزنگار FESEM و نمودار توزیع اندازه ذرات اکسید روی دوپ شده با ۵ درصد یون مس نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ذرات دارای ریخت‌شناسی ناهمگن و اندازه متفاوت (متشکل از میله‌هایی با اندازه متوسط ۵۰۰ نانومتر و ذرات کروی با میانگین اندازه حدود ۳۴ نانومتر) هستند. این ریخت‌شناسی احتمالاً به‌علت تشکیل فاز ثانویه جداگانه (مانند  $Cu_2O$  و  $CuO$ ) در ساختار است که در اثر غلظت بالای یون مس در محلول ایجاد شده است.



شکل ۲. نمودار توزیع اندازه ذرات نمونه‌های الف (Z1)، ب (Z2)، ج (CZ1) و د (CZ2) (نمودار مربوط به ذرات کروی)

و از طرفی کاهش اندازه بلورها در شبکه اکسید روی می‌شود که به‌نوبه خود بر کاهش اندازه ذرات نیز مؤثر است [۲۷].



شکل ۱. ریزنگار میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه‌های سنتز شده به روش رسوب‌نشانی، الف) بدون عامل پایدارکننده (Z1)، ب) با عامل پایدارکننده (Z2)، ج) با عامل پایدارکننده و حاوی مقدار پایین یون مس (CZ1) و د) حاوی مقادیر بالای یون مس (CZ2)

جدول ۱. ترکیب عناصر نانوذرات سنتز شده بر اساس آنالیز طیف

تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDS)

نمونه	عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
Z2	Zn	۶۳/۴	۳۴/۷
	O	۳۶/۵	۶۵/۲
CZ1	Zn	۶۰/۳	۲۱/۷
	Cu	۱/۵	۰/۷
	O	۳۸/۱	۷۱/۵
CZ2	Zn	۶۳/۹	۳۷/۰
	Cu	۶/۰	۲/۹
	O	۲۹/۹	۶۰/۰

۳-۲- بررسی ساختار بلوری پودرها

شکل (۴) الگوی XRD نانوذرات سنتز شده را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود هر سه نانوذره، دارای ساختار ورتزیت هگزاگونال (کد مرجع: ۰۵۷۶-۰۰۷۵-۰۱) با بلورینگی بالا هستند.

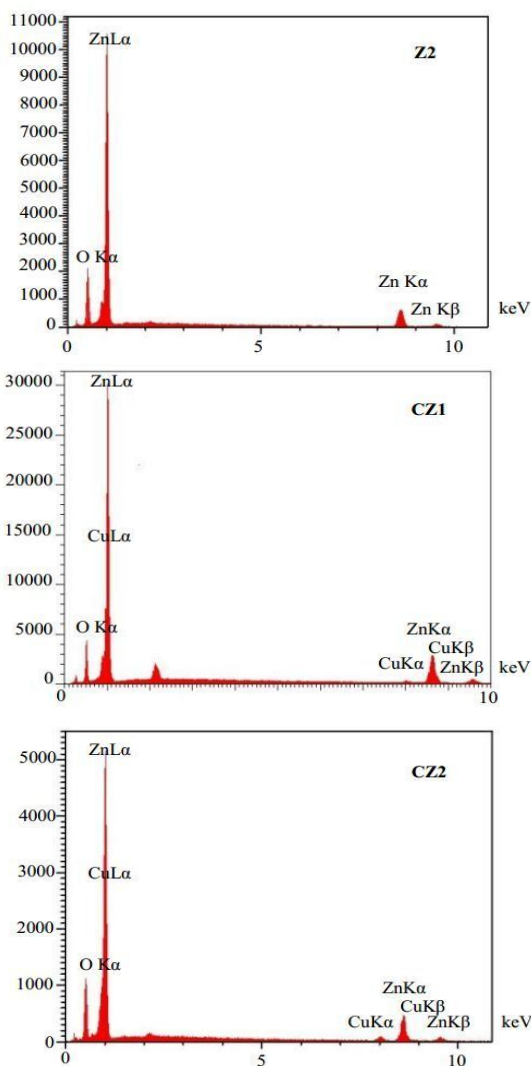
همان‌گونه که دیده می‌شود، دو پیک در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه CZ2 در حوالی زوایای ۳۹ و ۳۵/۵ درجه قابل مشاهده است. این پیک‌ها ممکن است به علت تشکیل اکسید مس از باقی‌مانده یون‌های  $Cu^{2+}$  واکنش نکرده در داخل محلول ایجاد شده باشد و این می‌تواند به عدم دوپ مناسب یون‌های مس در داخل شبکه اکسید روی و ایجاد فاز ناخالص مجزای اکسید مس نسبت داده شود؛ حالتی که بیشتر مواقع در غلظت‌های بالای یون مس رخ می‌دهد [۱۷].

از نرم‌افزار Maud برای ارزیابی دقیق‌تر به منظور تطبیق صفحات بلوری اکسید مس با پیک‌های الگوی نمونه CZ2 استفاده شد. همان‌طور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود، پیک‌های حوالی دو ناحیه ۳۵/۵ و ۳۹ درجه به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۱) و (۲۰۰) ساختار بلوری اکسید مس (کد مرجع: ۱۰۲۱-۰۷۴-۰۱) است.

در جدول (۲) ویژگی‌های الگوی XRD نانوذرات Z2، CZ1 و CZ2 باهم مقایسه شده است. نتایج به دست آمده به شرح زیر است:

نتایج طیف تفکیک انرژی پرتو ایکس نانوذرات سنتز شده، در شکل (۳) قابل مشاهده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، طیف EDS نانوذرات اکسید روی تنها حاوی عناصر روی و اکسیژن است؛ درحالی‌که در نمونه‌های اکسید روی دوپ شده با یون مس، عناصر روی، مس و اکسیژن به چشم می‌خورند. با افزایش غلظت مس، شدت پیک آن افزایش یافته است. لازم به توضیح است که جایگزینی مس می‌تواند بر غلظت روی، جای خالی اکسیژن و روی تأثیر بگذارد [۲۸].

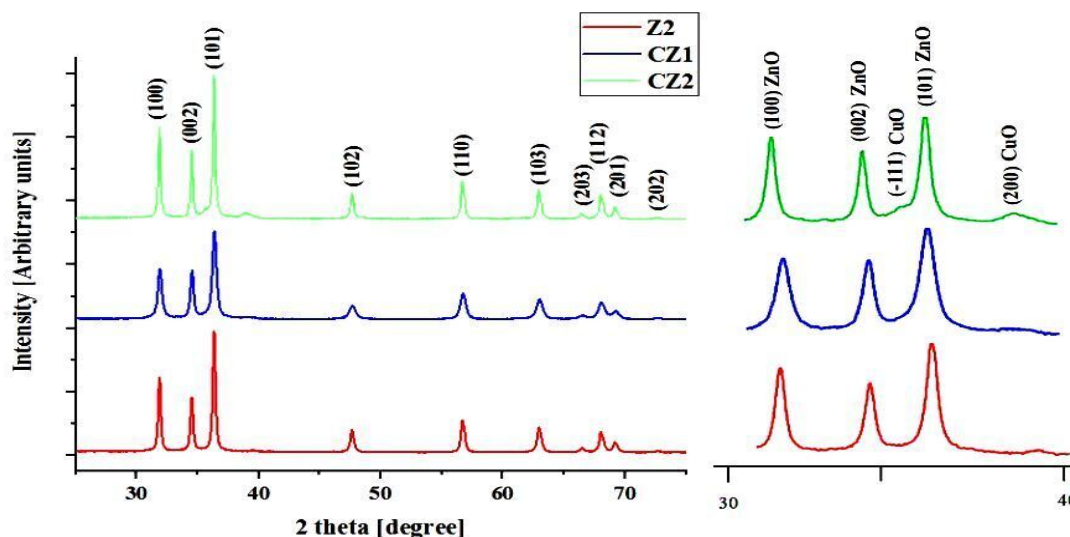
درصد عناصر به دست آمده از طیف EDS در جدول (۱) آورده شده است. همان‌طور که در جدول (۱) مشاهده می‌شود براساس نتایج EDS، دو نمونه CZ2 و CZ1 به ترتیب ۱/۵ و ۶ درصد وزنی مس دارند؛ (لازم به ذکر است که امکان خطا کمی برای این نرم‌افزار نیز وجود دارد).



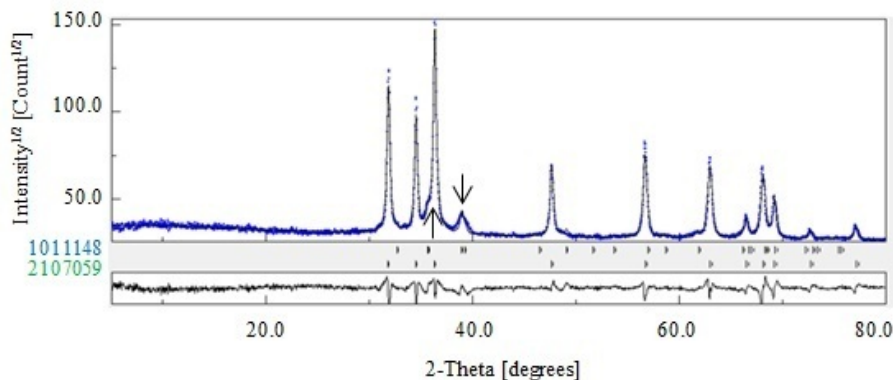
شکل ۳. طیف تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDS) نمونه‌های Z2

CZ2, CZ1

۱. مقدار پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) صفحه (۱۰۱) در نمونه CZ1 بیشتر از نمونه Z2 است.
۲. هیچ‌گونه پیک اضافی مربوط به اکسید مس در الگوی XRD نمونه CZ1 دیده نمی‌شود.
۳. پارامترهای شبکه نمونه CZ1 نسبت به Z2 تغییر کرده است.
۴. نمونه CZ1 به سمت  $2\theta$  بزرگ‌تر انتقال پیدا کرد.



شکل ۴: سمت چپ) الگو پراش پرتو ایکس نمونه‌های Z2, CZ1, CZ2. سمت راست) بزرگنمایی و مقایسه بین الگوها



شکل ۵: پیک‌های مربوط به اکسید روی (2107059) و اکسید مس (1011148)، پیک‌های مشخص شده با علامت پیکان مربوط به اکسید مس و سایر پیک‌ها مربوط به اکسید روی است

جدول ۲. اطلاعات مربوط به ساختار شبکه بلوری نمونه‌های Z2, CZ1 و CZ2 به دست آمده توسط نرم‌افزار Maud

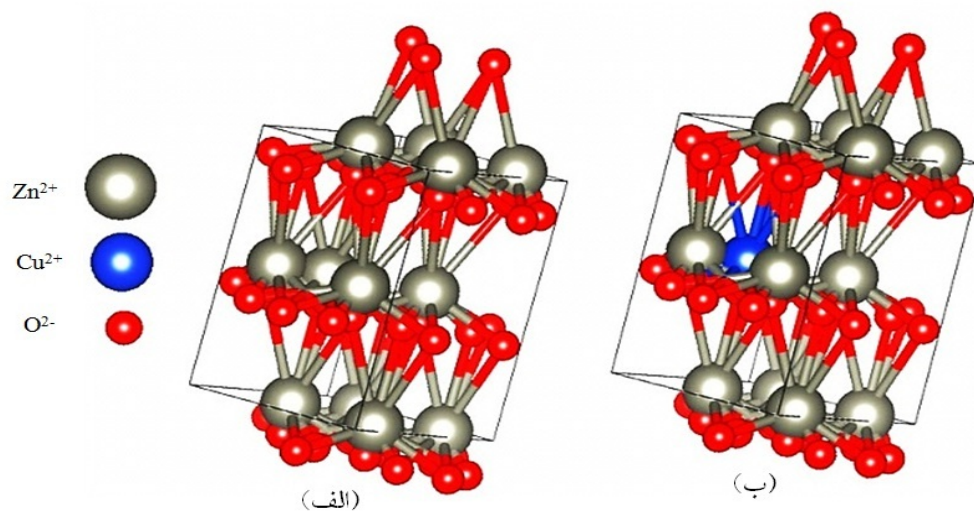
درصد وزنی		پارامتر شبکه (آنگستروم)		FWHM	$2\theta$	نمونه
c	a	c	a			
-	۱۰۰	۵/۲۰۰۹۵	۳/۲۴۶۶۷	۰/۲۳	۳۶/۳۳	Z2
۲/۹	۹۷/۰۳	۵/۲۰۲۸۵	۳/۲۴۷۹۴	۰/۳۳	۳۶/۳۷	CZ1
۷/۵	۹۲/۴۰	۵/۱۹۶۷۳	۳/۲۴۴۲۷	۰/۲۰	۳۶/۳۱	CZ2

با یون‌های  $Zn^{2+}$  ساختار بلوری اکسید روی تغییر نمی‌کند که نشان می‌دهد یون‌های  $Cu^{2+}$  به خوبی در داخل شبکه بلوری

ساختار پایدار اکسید روی به شکل ساختار بلوری ورتزیت هگزاگونال است؛ بنابراین با جایگزینی یون‌های  $Cu^{2+}$



اکسید روی مانند: شدت کمتر پیک (۱۰۱) اکسید روی، افزایش FWHM و کاهش اندازه بلوره‌ها، به جایگزینی یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$  به جای  $\text{Zn}^{2+}$  در شبکه و اعوجاج شبکه بلوری اکسید روی نسبت داده می‌شود [۱۴]. در شکل (۶) طرحواره‌ای از ساختار بلوری اکسید روی و اکسید روی دوپ شده با یون مس توسط نرم‌افزار VESTA ترسیم شده است.



شکل ۶. طرحواره‌ای از سلول واحد ساختار بلوری، (الف) اکسید روی و (ب) اکسید روی دوپ شده با یون مس، شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار VESTA

برای حذف ناخالصی‌های واکنش و تبدیل نمک زینک هیدروکسی به نانوذرات اکسید روی خالص، عملیات حرارتی انجام می‌شود اما از معایب آن این است که افزایش دمای عملیات حرارتی منجر به افزایش اندازه ذرات می‌شود. افزایش اندازه نانوذرات مانع از نفوذ آن‌ها به غشاء سلول و تخریب سلول باکتری خواهد شد. از طرفی با افزایش اندازه نانوذرات، نسبت سطح به حجم کاهش می‌یابد؛ بنابراین واکنش‌پذیری نانوذرات برای برهم‌کنش با باکتری‌های محیط و تولید ROS کاهش پیدا می‌کند.

شکل (۷-ج و ۷-د) نشان می‌دهد که فعالیت ضدباکتریایی نمونه CZ1 در مقایسه با نمونه Z2 بهبود یافته است و این مورد را می‌توان به دلایل مختلفی نسبت داد. از جمله این که دوپ کردن یون‌های مس منجر به ایجاد کرنش و اعوجاج در ساختار بلوری اکسید روی و در نتیجه، کاهش بلورینگی شبکه اکسید روی می‌شود که این امر منجر به افزایش انحلال اکسید روی و آزادسازی بیشتر یون‌های  $\text{Zn}^{2+}$

اکسید روی شده‌اند. موقعیت پیک نانوذرات دوپ شده به سمت ۲θ بزرگ‌تر انتقال پیدا کرد. یکی از تأثیرهای ایجاد دوپ کردن، تغییر در پارامترهای شبکه («c» و «a») میزبان است اما در اینجا، این تغییرات به دلیل نزدیک بودن شعاع یونی  $\text{Zn}^{2+}$  و  $\text{Cu}^{2+}$  بسیار جزئی است [۲۹].

تغییرات ایجاد شده در الگوی پراش پرتو ایکس در نانوذرات دوپ شده با یون  $\text{Cu}^{2+}$  در مقایسه با نانوذرات خالص

### ۳-۳-۳- آزمون ضدباکتریایی

خواص ضدباکتریایی نمونه کنترل و نمونه‌های Z1 و Z2 در برابر باکتری گرم-مثبت / استافیلوکوکوس اورئوس مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج آن در شکل (۷) و جدول (۳) قابل مشاهده است. همان‌طور که مشخص است، تعداد کلونی‌ها بر روی نمونه Z1 بسیار زیاد و مشابه نمونه کنترل است؛ بنابراین این نمونه خاصیت ضدباکتریایی ندارد؛ در حالی که کلونی باکتری‌ها در نمونه‌های Z1 و Z2 به مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش یافته است.

سازوکارهای ضدباکتری نانوذرات اکسید روی شامل: برهم‌کنش و نفوذ آن‌ها به غشاء سلول و در نتیجه تخریب دیواره سلولی [۳۰]، رهایش یون‌های  $\text{Zn}^{2+}$  برای مهار انتقال فعال و اختلال در سیستم آنزیمی سلول [۳۱]، تولید گونه‌های اکسیژن واکنشی (ROS)<sup>۱</sup> بر روی سطح اکسید روی و ایجاد تنش اکسیداتیو و در نهایت مرگ باکتری است [۱۸].

<sup>1</sup> Reaction Oxygen Species

بالای یون مس باعث ایجاد اکسید مس می‌شود. نتایج آزمون ضدباکتریایی نشان داد که وجود عامل دوپ شده مس می‌تواند بر روی فعالیت ضدباکتری نانوذرات موثر باشد و نانوذرات با ترکیب  $Zn_{0.97}Cu_{0.03}O$  از فعالیت ضدباکتریایی قوی‌تری نسبت به سایر نمونه‌ها برخوردار بود.

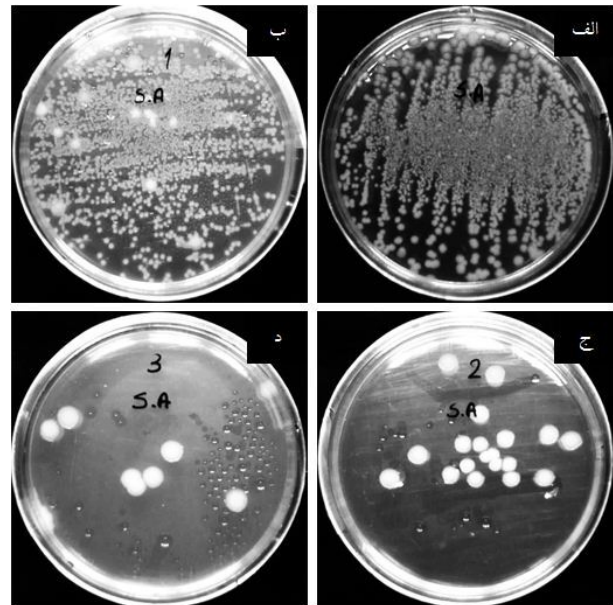
## ۵- سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از حمایت‌های آزمایشگاه علوم زیستی دانشکده علوم و فنون نوین و شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی تشکر و قدردانی می‌کنند.

## مراجع

- Paladini, F., Pollini, M., Sannino, A., Ambrosio, L., "Metal-based antibacterial substrates for biomedical applications", *Biomacromolecules*, Vol. 16, No. 7, (2015), 1873-1885. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b00773>
- Nethi, S. K., Das, S., Patra, C. R., Mukherjee, S., "Recent advances in inorganic nanomaterials for wound-healing applications", *Biomaterials Science*, Vol. 7, No. 7, (2019), 2652-2674. <https://doi.org/10.1039/C9BM00423H>
- Kosolapov, D. B., Kusch, P., Vainshtein, M. B., Vatsourina, A. V., Wießner, A., Kästner, M., Müller, R. A., "Microbial processes of heavy metal removal from carbon-deficient effluents in constructed wetlands", *Engineering in Life Sciences*, Vol. 4, No. 5, (2004), 403-411. <https://doi.org/10.1002/elsc.200420048>
- Gao, Y., Cranston, R., "Recent advances in antimicrobial treatments of textiles", *Textile Research Journal*, Vol. 78, No. 1, (2008), 60-72. <https://doi.org/10.1177/0040517507082332>
- Basnet, P., Larsen, G. K., Jadeja, R. P., Hung, Y. -C., Zhao, Y., " $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocolumns and nanorods fabricated by electron beam evaporation for visible light photocatalytic and antimicrobial applications", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 5, No. 6, (2013), 2085-2095. <https://doi.org/10.1021/am303017c>
- Norton, D. P., Heo, Y. W., Ivill, M. P., Ip, K., Pearton, S. J., Chisholm, M. F., Steiner, T., "ZnO: Growth, doping & processing", *Materials Today*, Vol. 7, No. 6, (2004), 34-40. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00287-1](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00287-1)
- Gutha, Y., Pathak, J. L., Zhang, W., Zhang, Y., Jiao, X., "Antibacterial and wound healing properties of chitosan/poly(vinyl alcohol)/zinc oxide beads (CS/PVA/ZnO)", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 103, (2017), 234-241. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.05.020>
- Wang, Z. L., "Zinc oxide nanostructures: Growth, properties and applications", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 16, No. 25, (2004), R829-R858. <https://doi.org/10.1039/C2JM15548F>
- Hassan, I. A., Sathasivam, S., Nair, S. P., Carmalt, C. J., "Antimicrobial properties of copper-doped ZnO coatings under darkness and white light illumination", *ACS Omega*, Vol. 2, No. 8, (2017), 4556-4562. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00759>
- Kołodziejczak-Radzimska, A., Jesionowski, T., "Zinc oxide-from synthesis to application: A review", *Materials*, Vol. 7, No. 4, (2014), 2833-2881. <https://doi.org/10.3390/ma7042833>
- Wang, C., Zhang, W. X., Qian, X. F., Zhang, X. M., Xie, Y., Qian, Y. T., "A room temperature chemical route to nanocrystalline PbS semiconductor", *Materials Letters*, Vol. 40, No. 6, (1999), 255-258. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(99\)00085-3](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00085-3)
- Sanders, E. R., "Aseptic laboratory techniques: Plating methods", *Journal of Visualized Experiments: JoVE*, No. 63, (2012), 3064. <https://doi.org/10.3791/3064>

در محیط می‌شود [۲۸ و ۲۹]. مورد دیگر آزادسازی یون‌های  $Zn^{2+}$ ،  $Cu^{+}$  و  $Cu^{2+}$  ره‌اشده از نانوذرات در محیط است که در غلظت‌های بالا برای باکتری‌ها سمی است [۹].



شکل ۷. تصاویر آزمون ضدباکتریایی نمونه‌های الف) کنترل

(S. aureus)، ب) Z1، ج) Z2 و د) CZ1

جدول ۳. درصد کاهش میزان باکتری به‌دست‌آمده برای نمونه‌های

Z2 و CZ1

R % (S. aureus)	نمونه
۹۷/۷	Z2
۹۹/۱	CZ1

## ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق از دو مسیر متفاوت فرایند رسوب‌نشانی برای سنتز نانوذرات اکسید روی دوپ‌شده با یون مس استفاده شد. نتایج به‌دست‌آمده حاکی از آن بود که نانوذرات Z2 تهیه‌شده با استفاده از عامل پایدارکننده و در دمای عملیات حرارتی پایین‌تر، دارای اندازه ذرات کوچک‌تری نسبت به نانوذرات Z1 به‌دست‌آمده در دمای عملیات حرارتی بالاتر و بدون عامل پایدارکننده بودند؛ بنابراین از مسیر سنتزی که از عامل پایدارکننده استفاده شد، برای سنتز نانوذرات اکسید روی دوپ‌شده با مس ( $Zn_{1-x}Cu_xO$ ,  $x=0/03, 0/05$ ) استفاده شد. الگوی طیف پراش پرتو ایکس نشان داد که استفاده از غلظت

- Technology*, Vol. 100, No. 11, (2009), 2832-2841. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.12.045>
23. Amornpitoksuk, P., Suwanboon, S., Sangkanu, S., Sukhoom, A., Muensit, N., Baltrusaitis, J., "Synthesis, characterization, photocatalytic and antibacterial activities of Ag-doped ZnO powders modified with a diblock copolymer", *Powder Technology*, Vol. 219, (2012), 158-164. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.12.032>
  24. Khorsand Zak, A., Abd. Majid, W. H., Mahmoudian, M. R., Darroudi, M., Yousefi, R., "Starch-stabilized synthesis of ZnO nanopowders at low temperature and optical properties study", *Advanced Powder Technology*, Vol. 24, No. 3, (2013), 618-624. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2012.11.008>
  25. Basu, P., Narendrakumar, U., Arunachalam, R., Devi, S., Manjubala, I., "Characterization and evaluation of carboxymethyl cellulose-based films for healing of full-thickness wounds in normal and diabetic rats", *ACS Omega*, Vol. 3, No. 10, (2018), 12622-12632. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02015>
  26. Garcia, S. P., Semancik, S., "Controlling the morphology of zinc oxide nanorods crystallized from aqueous solutions: The effect of crystal growth modifiers on aspect ratio", *Chemistry of Materials*, Vol. 19, No. 16, (2007), 4016-4022. <https://doi.org/10.1021/cm061977r>
  27. Shannon, R. D., "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Crystallographica Section A*, Vol. 32, No. 5, (Sep. 1976), 751-767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
  28. Peng, X., Xu, J., Zang, H., Wang, B., Wang, Z., "Structural and PL properties of Cu-doped ZnO films", *Journal of Luminescence*, Vol. 128, No. 3, (2008), 297-300. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.07.016>
  29. Banu Bahşi, Z., Oral, A. Y., "Effects of Mn and Cu doping on the microstructures and optical properties of sol-gel derived ZnO thin films", *Optical Materials*, Vol. 29, No. 6, (2007), 672-678. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.11.016>
  30. Brayner, R., Ferrari-Iliou, R., Brivois, N., Djediat, S., Benedetti, M. F., Fiévet, F., "Toxicological impact studies based on *Escherichia coli* bacteria in ultrafine ZnO nanoparticles colloidal medium", *Nano Letters*, Vol. 6, No. 4, (2006), 866-870. <https://doi.org/10.1021/nl052326h>
  31. Kumar, R., Umar, A., Kumar, G., Nalwa, H. S., "Antimicrobial properties of ZnO nanomaterials: A review", *Ceramics International*, Vol. 43, No. 5, (2017), 3940-3961. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.062>
  13. Kohsari, I., Shariatnia, Z., Pourmortazavi, S. M., "Antibacterial electrospun chitosan-polyethylene oxide nanocomposite mats containing ZIF-8 nanoparticles", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 91, (2016), 778-788. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.06.039>
  14. Sharma, P. K., Dutta, R. K., Pandey, A. C., "Doping dependent room-temperature ferromagnetism and structural properties of dilute magnetic semiconductor ZnO:Cu<sup>2+</sup> nanorods", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 321, No. 24, (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.07.066>
  15. Vafae, M., Ghamsari, M. S., "Preparation and characterization of ZnO nanoparticles by a novel sol-gel route", *Materials Letters*, Vol. 61, No. 14-15, (2007), 3265-3268. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.11.089>
  16. Ibrahim, E. J., Thalij, K. M., Saleh, M. K., Badawy, A. S., "Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles and assay of antibacterial activity", *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 13, No. 2, (2017), 63-69. <https://doi.org/10.3844/ajbb.2017.63.69>
  17. Muthukumar, S., Gopalakrishnan, R., "Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by coprecipitation method", *Optical Materials*, Vol. 34, No. 11, (2012), 1946-1953. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.06.004>
  18. Amornpitoksuk, P., Suwanboon, S., Sangkanu, S., Sukhoom, A., Wudtipan, J., Srijan, K., Kaewtaro, S., "Synthesis, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO particles modified by diblock copolymer", *Powder Technology*, Vol. 212, No. 3, (2011), 432-438. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.06.028>
  19. Pourrahimi, A. M., *The synthesis, surface modification and use of metal-oxide nanoparticles in polyethylene for ultra-low transmission-loss HVDC cable insulation materials*, Doctoral Thesis, KTH Royal Institute of Technology, (2016). Available at: [https://www.divaportal.org/smash/get/diva2:952950/FULLTEXT\\_02.pdf](https://www.divaportal.org/smash/get/diva2:952950/FULLTEXT_02.pdf)
  20. Zhou, J., Zhao, F., Wang, Y., Zhang, Y., Yang, L., "Size-controlled synthesis of ZnO nanoparticles and their photoluminescence properties", *Journal of Luminescence*, Vol. 122-123, (2007), 195-197. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.01.089>
  21. Talam, S., Karumuri, S. R., Gunnam, N., "Synthesis, characterization, and spectroscopic properties of ZnO nanoparticles", *ISRN Nanotechnology*, Vol. 2012, (2012), 1-6. <https://doi.org/10.5402/2012/372505>
  22. Yu, J., Yang, J., Liu, B., Ma, X., "Preparation and characterization of glycerol plasticized-pea starch/ZnO-carboxymethylcellulose sodium nanocomposites", *Bioresource*