

سنتز دما پایین نانوساختارهای اکسید روی به روش تجزیه حرارتی با عوامل رسوب دهنده اگزالیک اسید و هیدروکسید آمونیوم

صالح خانی* و مجتبی جعفریان

گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۰۶/۱۶، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۳/۰۸/۲۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۳/۰۹/۰۱

چکیده

در این پژوهش نانوساختارهای اکسید روی به روش تجزیه حرارتی و با دو عامل رسوب دهنده اگزالیک اسید و هیدروکسید آمونیوم سنتز شدند. بررسی فازی، مورفولوژی و تعیین ساختار پودر حاصل، به ترتیب بوسیله آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز و آنالیز پراش اشعه ایکس تایید کننده تشکیل نانوساختارهای اکسید روی با هر دو عامل رسوب دهنده بودند. طبق نتایج تشکیل نانوساختارهای تک فاز اکسید روی پس از عملیات حرارتی هر دو نمونه در دمای 450°C به مدت ۲ ساعت بود. همچنین درجه بلورینگی بیشتر در حالت استفاده از عامل رسوب دهنده اگزالیک اسید رخ داد. همچنین نتایج SEM نشان دهنده مورفولوژی کروی و میله‌ای ذرات به ترتیب در حالت استفاده از عوامل رسوب دهنده اگزالیک اسید و هیدروکسید آمونیوم بود.

واژه‌های کلیدی: اکسید روی، تجزیه حرارتی، نانومیله، اگزالیک اسید، هیدروکسید آمونیوم.

۱- مقدمه

می‌رود [۴-۷]. علاوه بر این، در صنعت سرامیک [۸] (ایجاد خواص ویژه‌ای همچون کاهش ضریب انبساط حرارتی، درخشندگی بالا و همچنین پایداری بیشتر مواد سرامیکی در برابر فشار در هنگام تغییر شکل)، مواد دارویی [۹] (در صابون‌های بهداشتی، پمادها، مواد مورد استفاده در ترمیم دندان و همچنین پودرهای دارویی)، کاتالیزورها [۱۰]، لاتکس [۱۱] و صنایع الکترونیک [۱۲] نیز بکار می‌رود. مطالعه بر روی خواص اکسید روی از سال ۱۹۳۰ به تدریج آغاز و در بازه زمانی سال‌های ۱۹۷۰ تا ۱۹۸۰ با مطالعه بر روی خواص اکسید روی در مقیاس

اکسید روی (ZnO) یک نیمه رسانای نوع n است که دارای فاصله نواری پهن $3.2-3.4\text{ eV}$ بوده و دارای ساختار کریستالی هگزاگونال و ترتیب با ثابت‌های شبکه‌ای a و c به ترتیب 3.249 \AA و 5.205 \AA می‌باشد [۱-۳]. ZnO یکی از مهمترین اکسیدهای فلزی پرکاربرد در صنایع مختلف می‌باشد که مهمترین کاربرد این ماده در صنعت لاستیک است (نیمی از اکسید روی جهان به عنوان شتاب دهنده ولکانیزاسیون در لاستیک‌های طبیعی و مصنوعی بکار

*عهددار مکاتبات: صالح خانی

نشانی: شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، گروه مهندسی مواد

تلفن: ۰۲۳-۲۲۳۹۴۲۸۳، دورنگار: ۰۲۳-۲۲۳۹۴۲۸۳، پست الکترونیکی: saleh.khani296@gmail.com

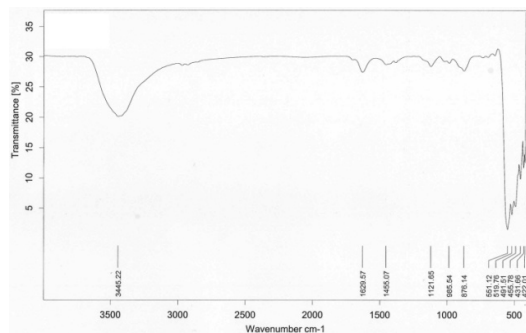
حرارتی [۲۹]، میکرومولسیون [۳۰]، هم‌رسوبی شیمیایی [۳۱] و تبخیر فیزیکی [۳۲] اشاره کرد. اما ارائه روشی ساده و قابل دسترس برای تهیه این ترکیب حائز اهمیت فراوان است. در این تحقیق، با استفاده از واکنش‌گرهای شیمیایی قابل دسترسی و فقط با کنترل شرایط و اعمال شرایط بهینه، نانواکسید روی به روش رسوب‌گیری شیمیایی تهیه شد. سرعت بالا، سادگی و سهولت دسترسی به مواد مورد نیاز از مزیت‌های روش حاضر می‌باشد. در این پژوهش سنتز این ترکیب با استفاده از نمک فلزات واسطه و عوامل رسوب دهنده ساده نظیر اسید اگزالیک و هیدروکسید آمونیوم صورت گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

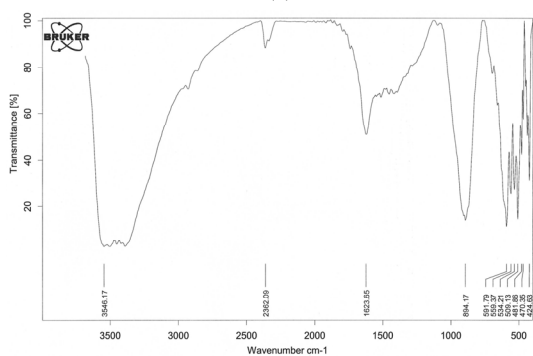
در این پژوهش، از استات روی و کلرید روی به عنوان پیش ماده روی و از اگزالیک اسید و هیدروکسید آمونیوم به عنوان عوامل رسوب دهنده استفاده شد. در آزمون اول به مقدار ۱/۶۴ گرم (۰/۳ M) از استات روی متبلور $(Zn(CH_3COO)_2)$ در ۲۵ ml اتانول حل کرده تا یک محلول شیری رنگی تشکیل شود. سپس دمای محلول انتقال داده شده به بالن تقطیر دو دهنه به $50^\circ C$ رسانده شد. پس از ۳۰ دقیقه هم‌زده شدن، مقدار ۰/۹۴۵ گرم (۰/۳ M) از اگزالیک اسید به سرعت به محلول فوق اضافه شد. نسبت مولی اگزالیک اسید به روی برابر ۱ در نظر گرفته شد. پس از گذشت چند ثانیه رسوب‌های شیری رنگ ظاهر شد که بیانگر تشکیل کمپکس اگزالات روی بود. سیستم را در شرایط رفلاکس قرار داده تا انجام واکنش بطور کامل صورت گیرد. این شرایط تا ۲ ساعت به طول انجامید. با تبخیر اتانول در پایان رفلاکس، ژل سفید رنگی بدست آمد. ژل حاصله در دمای $80^\circ C$ خشک شد. پس از خردایش اگزالات روی خشک شده و تبدیل نمودن آن به پودر، عملیات کلسیناسیون در دمای $450^\circ C$ به مدت ۲ ساعت صورت گرفت. در آزمون دوم، در ابتدا در دو بشر مجزا محلول‌های ۲ M هیدروکسید آمونیوم و ۲ M نمک کاتیون فلزی (با حل کردن مقدار ۵/۸۲ گرم از کلرید روی در ۱۰۰ ml آب مقطر) تهیه شدند. سپس با اضافه کردن هیدروکسید آمونیوم به صورت قطره قطره به محلول سفید رنگ روی، رسوبات پلیمری به رنگ شیری

میکرو، روش‌های رشد، ساختار نواری، برانگیزش، قطبش‌پذیری و آنالیز طیفی این ترکیب به اوج خود رسید و هم اکنون نیز این پژوهش‌ها با مطالعه بر روی ترکیبات و نانوساختارهای متعدد اکسید روی، روش‌های سنتز این ترکیب‌ها و بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی آنها دنبال می‌شود [۱۸-۱۲]. در میان تمام نانوساختارهای یک بعدی، ZnO به علت تحرک بالای الکترون‌های رسانش و نیز پایداری شیمیایی و گرمایی بالا مورد توجه تحقیقات بسیاری قرار گرفته است. از طرفی بواسطه تهیه نسبتاً آسان، ارزان و همچنین پایداری شیمیایی و غیرسمی بودن، در زمینه‌های زیادی می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. امروزه از این ماده می‌توان برای ساخت صفحات نمایش، سل‌های خورشیدی، قطعات فوتولتائیک، حسگرهای گازی، حسگرهای نوری، کاتالیزورهای شیمیایی و نیز دیودهای نورگسیل استفاده نمود که هم از نظر بازدهی و هم از نظر اقتصادی مزایای قابل توجهی دارد [۲۵-۱۹]. کنترل سنتز و مورفولوژی نانوذرات اکسید روی اخیراً توجه زیادی را به خود جلب کرده است. بطوریکه نانومپوزیت‌ها دارد. امروزه از نانولوله‌ها به عنوان تقویت کننده کامپوزیت‌های فیبری و پلیمری استفاده می‌شود. این کار با مخلوط نمودن نانولوله‌ها با پایه‌های پلیمری مختلف صورت می‌گیرد که این عمل منجر به ایجاد پیوندهای واندروالس بین نانولوله‌ها و پلیمر می‌شود. نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با نانومپوزیت‌های اکسید روی مزایای فراوانی داشته که باعث ارتقاء سطح کیفیت، مقاومت مکانیکی و فیزیکی ماتریس پلیمر می‌شود. نکته‌ای که در این نوع کامپوزیت‌ها مهم است، این است که در ساخت این نوع کامپوزیت‌ها باید سعی شود نانومپوزیت‌های اکسید روی که در ماتریس پلیمر توزیع می‌شوند، یکنواخت بوده و میله‌های استفاده شده با طول بلندتر و قطر کمتر باشند، زیرا نحوه آرایش میله‌ها جهت یکنواخت شدن در زمینه پلیمری مهم است [۲۸-۲۶]. برای سنتز نانوپودرها روش‌های مختلفی وجود دارد که بطور کلی به سه دسته فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی تقسیم‌بندی می‌شوند. از جمله روش‌های سنتز این ترکیب می‌توان به روش‌هایی همچون سل-ژل [۲۸]، تجزیه

آب (HOH) δ در ناحیه $1629/57 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شود در نتیجه باند دیده شده در این ناحیه حاصل همپوشانی باندهای مربوط به δ (HOH) و ν_{as} (C-O) می‌باشد. باند دیده شده در ناحیه $876/14 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات نامتقارن (OCO) δ گروه پل شده اگزالات می‌باشد. باند دیده شده در ناحیه $519/76 - 551/12 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی Zn-O می‌باشد.



(a)



(b)

شکل ۱: طیف FT-IR اکسید روی سنتز شده با رسوب دهنده، (a) اگزالاتیک اسید و (b) هیدروکسید آمونیوم.

رنگ در ته ظرف ظاهر شد. نسبت مولی هیدروکسید آمونیوم به روی برابر ۱ در نظر گرفته شد. این عمل همراه با همزدن محلول به مدت ۳۰ دقیقه صورت گرفت. رسوبات بدست آمده ۶ مرتبه با آب مقطر دوبار تقطیر شستشو داده شدند تا مواد اولیه واکنش نشان نداده از رسوبات جدا و همچنین pH رسوب به حالت خنثی برسد. رسوبات بدست آمده جهت انجام عملیات رفلکس به بالن تقطیر انتقال داده شده و به میزان ۱۰ ml آب مقطر به آن اضافه شد و دمای سیستم به 100°C افزایش یافت و به مدت ۵ ساعت در این شرایط باقی ماند. در نهایت ماده بدست آمده یک مرتبه در محلول هیدروکسید آمونیوم 0.2 M مولار به مدت ۳ دقیقه با سرعت زیاد و در دمای اتاق همزده شد و سپس چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد تا به pH خنثی برسد. در نهایت مخلوط توسط سانتریفیوژ جدا و در دمای 100°C خشک و در دمای 450°C به مدت ۲ ساعت عملیات حرارتی شد. به منظور ارزیابی و مشخصه‌یابی ساختار فازی پودر سنتز شده از تکنیک‌های پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل Bruker D8 که منبع X-ray مورد استفاده در آن تفنگ نشر کننده $\text{CuK}\alpha$ و انجام عملیات پراش در محدوده $70-10^\circ$ درجه بود و طیف‌سنجی مادون قرمز با استفاده از دستگاه FT-IR مدل Bruker جهت بررسی مورفولوژی پودر از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Leo-1430.VP استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی نتایج FT-IR

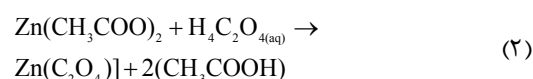
شکل ۱ نشان دهنده نتایج آنالیز FT-IR از نمونه‌های تهیه شده می‌باشد. شکل ۱a اکسید روی سنتز شده با رسوب دهنده اگزالاتیک اسید در دمای 450°C می‌باشد. همانطور که ملاحظه می‌شود باند پهن دیده شده در ناحیه $3445/05 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات متقارن ν_{s} (O-H) و نامتقارن ν_{as} (O-H) مولکول H_2O هیدراته به اگزالات روی می‌باشد. باند با شدت زیاد در ناحیه $1455/07 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات نامتقارن ν_{as} (C-O) گروه عاملی کربونیل اگزالات است. با توجه به اینکه ارتعاش خمشی

شکل ۱b نیز طیف FT-IR اکسید روی سنتز شده با رسوب دهنده هیدروکسید آمونیوم می‌باشد. باند تیز دیده شده در ناحیه $3546/17 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی ν_{as} (N-H) مولکول آمونیاک می‌باشد و همچنین باند کوتاه موجود در ناحیه $2362/09 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن ν_{as} (O-H) می‌باشد. احتمال می‌رود که علت کم شدت بودن این باند، ارتباط آن از طریق پیوند هیدروژنی به فلز یا به مولکول آمونیاک باشد. باند کوتاه دیده شده در $1623/65 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش خمشی (HOH) δ و همچنین ارتعاشات خمشی δ (NH_3) است.

می‌باشد. دسته صفحات مربوط به هر پیک بر روی آن مشخص شده است. طبق نتایج تشکیل اکسید روی در هر دو حالت بدون هیچگونه فاز ناخالصی تایید می‌شود ولی شدت پیک‌ها با یکدیگر متفاوت می‌باشد. شدت بیشتر پیک‌های مربوط به نمونه سنتز شده با عامل رسوب دهنده اگزالیک اسید نشان دهنده درجه کریستالیزاسیون بیشتر پودر در این حالت می‌باشد. تمامی پیک‌ها با الگوی مرجع به شماره کارت ۰۰۱-۱۱۳۶ که مربوط به اکسید روی با ساختار هگزاگونال، گروه فضایی P63mc و پارامترهای شبکه a و c به ترتیب ۳/۲۴۲ و ۵/۱۷۶ Å می‌باشد کاملاً مطابقت دارند. اندازه کریستالی نانوساختارهای اکسید روی سنتز شده با عوامل رسوب دهنده اگزالیک اسید و هیدروکسید آمونیوم توسط رابطه دبای-شرر (رابطه ۱) به ترتیب به میزان ۲۵ nm و ۲۹ nm تخمین زده شد.

$$D = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

در این رابطه، D اندازه کریستالیت‌ها بر حسب نانومتر، λ طول موج اشعه ایکس بر حسب نانومتر (۰/۱۵۴ nm)، B، پهنای بلندترین پیک در نصف ارتفاع بر حسب رادیان به صورت FWHM بیان می‌شود و θ زاویه تفرق بلندترین پیک بر حسب درجه می‌باشد. در مورد نمونه سنتز شده با رسوب دهنده اگزالیک اسید روابط زیر صدق می‌کند:

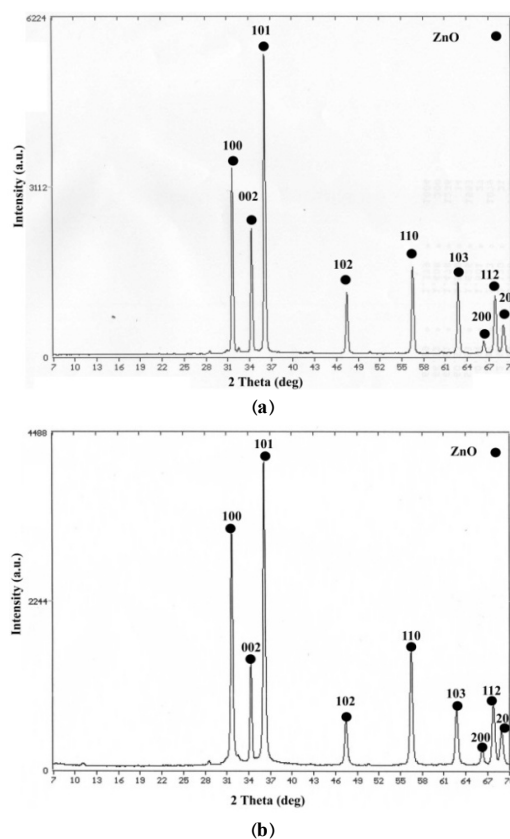


در رابطه با پروسه تشکیل نانوساختارهای اکسید روی در حالتی که از هیدروکسید آمونیوم به عنوان عامل رسوب دهنده استفاده شد می‌توان این چنین بیان نمود که در ابتدا ترکیب کلرید روی و هیدروکسید آمونیوم در نسبت مولی ۲ به ۲ منجر به تشکیل رسوبات هیدروکسید روی می‌شود. پس از شستشو، خشک کردن و در عملیات حرارتی رسوب خشک شده از هیدروکسید روی، نانوذرات اکسید روی بدست می‌آید. در حین عملیات حرارتی، OH از هیدروکسید به صورت H_2O حذف می‌شود این در حالی

باند کوتاه موجود در ناحیه $894/17 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات داخل و خارج صفحه مولکول $\delta(\text{NO}_3)$ می‌باشد. در نهایت باند تیز دیده شده مربوط به ارتعاشات نامتقارن $\nu_{\text{as}}(\text{Zn-O})$ می‌باشد که در ناحیه $509/13-534/21 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده است.

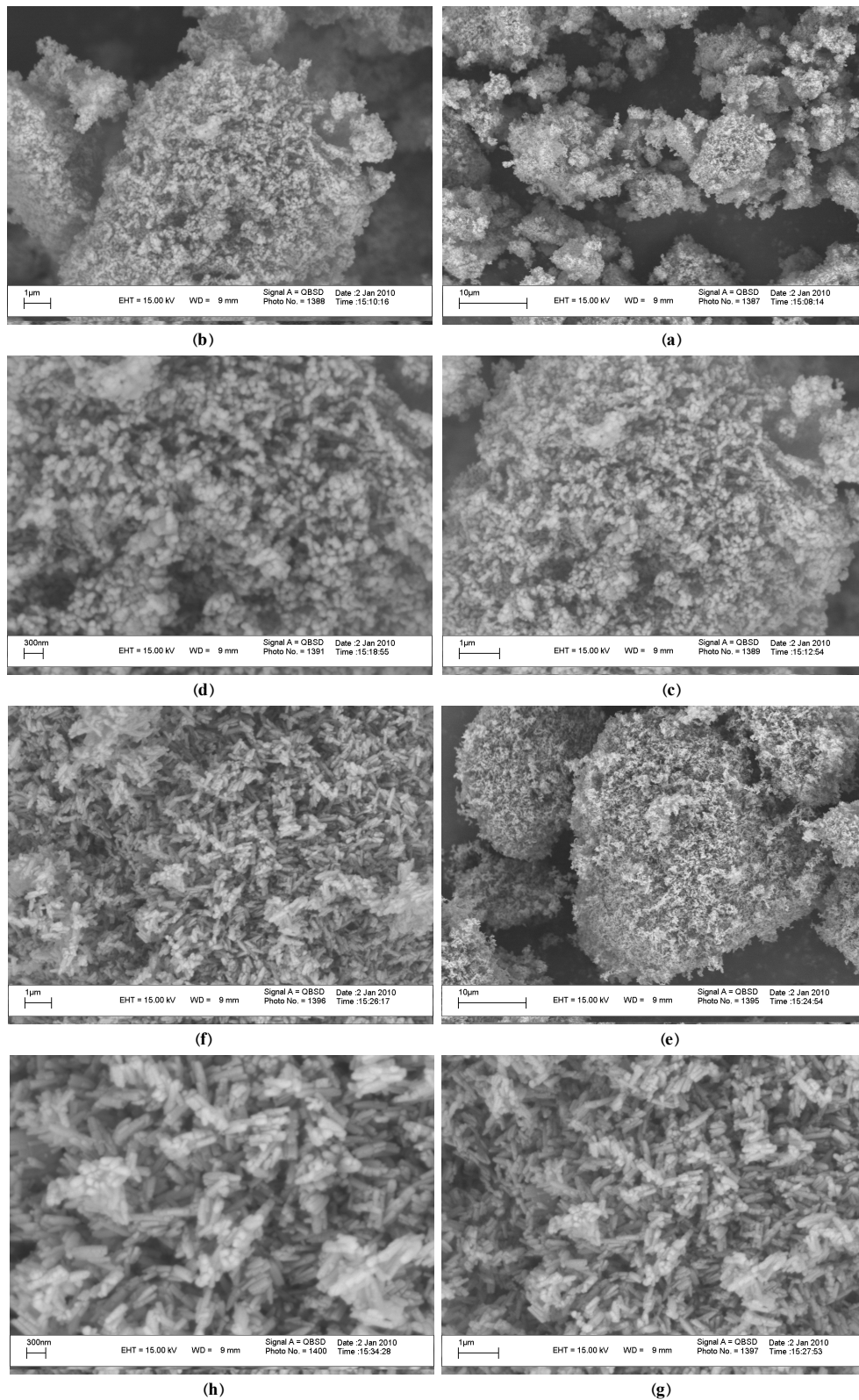
۳-۲- نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس

شکل ۲ نشان دهنده الگوهای پراش اشعه ایکس از نمونه‌های اکسید روی سنتز شده با دو رسوب دهنده اگزالیک اسید و هیدروکسید آمونیوم می‌باشد.



شکل ۲: الگوهای پراش اکسید روی سنتز شده با استفاده از رسوب دهنده. (a) اگزالیک اسید و (b) هیدروکسید آمونیوم.

همانطور که در نتایج آنالیز مربوط به هر دو عامل رسوب دهنده ملاحظه می‌شود پیک‌های اصلی الگوی پراش در زوایای $63/20$ ، $57/16$ ، $47/56$ ، $36/49$ ، $34/33$ ، $31/12$ ، $23/66$ ، $23/67$ و $19/68$ درجه وجود داشته و تایید کننده تشکیل ترکیب تک فاز اکسید روی در هر دو حالت



شکل ۳: تصاویر SEM اکسید روی سنتز شده با رسوب دهنده، (a, b, c, d) اگزالیک اسید و (e, f, g, h) هیدروکسید آمونیوم.

هیدروکسید آمونیوم صورت گرفت. نتایج نشان دهنده تشکیل ترکیب تک فاز اکسید روی بدون هیچگونه ناخالصی و با ساختار ورتزیت بود. بلورینگی بالا در پودرهای تولید شده با عامل رسوب دهنده اگزالیک اسید مشاهده شد. از طرفی با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی دستیابی به مورفولوژی میله‌ای در حالت استفاده از عامل رسوب دهنده هیدروکسید آمونیوم حاصل شد. روش مورد استفاده روشی ساده، مقرون به صرفه، مطمئن و سریع برای تولید صنعتی این ترکیب با خلوص بالا برای کاربردهای مختلف می‌باشد. همچنین با توجه به نانومیله بودن، این ترکیب می‌تواند در نانوکامپوزیت‌های سرامیکی مورد استفاده قرار گیرد.

مراجع

- [1] L.C. Ann, S. Mahmud, S.K. Bakhori, A. Sirekhatim, D. Mohamad, H. Hasan, A. Seeni, R.A. Rahman, *Ceram. Int.*, **40**, 2014, 2993.
- [2] K. Kairyte, A. Kadys, Z. Luksiene, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **128**, 2013, 78.
- [3] M. Eskandari, N. Haghighi, V. Ahmadi, F. Haghighi, S.H. Mohammadi, *Physica B*, **406**, 2011, 112.
- [4] E.M. El-Diasty, M.A. Ahmed, N. Okasha, S.F. Mansour, S.I. El-Dek, H.M. Khalek, M.H. Youssif, *Rom. J. Biophys.*, **23**, 2013, 191.
- [5] W. Shen, Z. Li, H. Wang, Y. Liu, Q. Guo, Y. Zhang, *J. Hazard. Mater.*, **152**, 2008, 172.
- [6] F. Soofivand, M.S. Niasari, F. Mohandes, *Mater. Lett.*, **98**, 2013, 55.
- [7] J. Wang, S. Li, Y. Zhang, *Electrochim. Acta*, **55**, 2010, 4436.
- [8] L. Xie, Y. Xu, X. Cao, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, **107**, 2013, 245.
- [9] P. Banerjee, S. Chakrabarti, S. Maitra, B.K. Dutta, *Ultrason. Sonochem.*, **19**, 2012, 85.
- [10] M. Pudukudy, Z. Yaakob, *Appl. Surf. Sci.*, **292**, 2014, 520.
- [11] N.L. Tarwal, P.R. Jadhav, S.A. Vanalakar, S.S. Kalagi, R.C. Pawar, J.S. Shaikh, S.S. Mali, D.S. Dalavi, P.S. Shinde, P.S. Patil, *Powder Technol.*, **208**, 2011, 185.
- [12] T. Dedova, M. Krunks, I.O. Acik, D. Klauson, O. Volobujeva, A. Mere, *Mater. Chem. Phys.*, **141**, 2013, 69.
- [13] W.Y. Ming, L.J. Hua, H.R. Yu, *J. Cent. South. Univ.*, **19**, 2012, 863.
- [14] M. Shoeb, B.R. Singh, J.A. Khan, W. Khan, B.N. Singh, H.B. Singh, A.H. Naqvi, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, **4**, 2013, 1.
- [15] M.A. Gondal, A.J. Alzahrani, M.A. Randhawa, M.N. Siddiqui, *J. Environ. Sci. Health Part A*, **47**, 2012, 1413.
- [16] N. Rajamanickam, R.N. Mariammal, S. Rajashabala, *Journal of Alloys and Compounds*, **614**, 2014, 151.
- [17] L. Roza, M.Y.A. Rahman, A.A. Umar, M.M. Salleh, *Journal of Alloys and Compounds*, **618**, 2015, 153.
- [18] N.H. Al-Hardan, Azman Jalar, M.A. Abdul Hamid, Lim Kar Keng, R. Shamsudin, B.Y. Majlis, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **203**, 2014, 223.
- [19] A.S. Iftexhar Uddin, G.S. Chung, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **205**, 2014, 338.
- [20] H.S. Al-Salman, *Measurement*, **59**, 2015, 248.

است که آمونیوم کلرید در شکل گاز آمونیاک حذف می‌شود. روابط زیر نشان دهنده پروسه سنتز در حالت استفاده از هیدروکسید آمونیوم می‌باشد.



۳-۳- بررسی مورفولوژی پودر با SEM

شکل ۳ نشان دهنده تصاویر SEM از نمونه‌های سنتز شده می‌باشد. همانطور که ملاحظه می‌شود مورفولوژی نمونه سنتز شده با عامل رسوب دهنده اگزالیک اسید به صورت تقریباً کروی شکل بوده که بواسطه انرژی زیادی سطح ذرات بدلیل نانو بودن اندازه ذرات با تجمع در کنار یکدیگر و تشکیل آگلومره در برخی مناطق کاهش انرژی سطحی رخ داده است. متوسط اندازه ذرات در این حالت برابر با مقدار ۲۵ nm می‌باشد که با تایید کننده محاسبات شرر می‌باشد. ولی در حالت استفاده از عامل رسوب دهنده هیدروکسید آمونیوم مورفولوژی ذرات به صورت میله‌ای شده است. اکسید روی به عنوان یک کریستال قطبی، دارای سطوح با بار مثبت یا منفی است. انرژی تورق سطح {001} تقریباً ۶۰٪ بیشتر از سطوح غیرقطبی {100} و {110} است. همچنین اکسید روی دارای یک گشتاور دو قطبی در جهت <001> است. این خواص موجب می‌شود که معمولاً محور c سریع‌ترین جهت رشد باشد و سطح {001} اکسید روی دارای بیشترین انرژی سطحی با اندیس کم باشد و ZnO به سادگی در طول این جهت رشد کند. از طرف دیگر یک وجه صفحه هگزاگونال غنی از روی است و صفحات (001) را تشکیل می‌دهد، در حالیکه صفحه مقابل (00 $\bar{1}$) است. نانوکریستال‌های اکسید روی ماهیتاً قطبی هستند و سطح مثبت (001) که دارای روی است، ذرات ZnO جدید را به سطح خود جذب می‌کند و رشد ناهمسانگرد را در جهت <001> ادامه می‌دهد.

۴- نتیجه‌گیری

سنتز نانوساختارهای اکسید روی با استفاده از روش تجزیه حرارتی و عوامل رسوب دهنده اگزالیک اسید و

- [27] M. Sanjeeva-Gandhi, Y.S. Mok, *Chemosphere*, **117**, 2014, 440.
- [28] G. Poongodi, R. Mohan Kumar, R. Jayavel, *Ceramics International*, **40**, 2014, 14733.
- [29] S. Nagar, S. Chakrabarti, *Superlattices and Microstructures*, **75**, 2014, 9.
- [30] T. Prasada-Rao, S. Gokul-Raj, M.C. Santhosh-Kumar, *Procedia Materials Science*, **6**, 2014, 1631.
- [31] K.P. Shinde, R.C. Pawar, B.B. Sinha, H.S. Kim, S.S. Oh, K.C. Chung, *Ceramics International*, **40**, 2014, 16799.
- [32] Y. Sun, L. Cai, W. Zhang, *Ceramics International*, **40**, 2014, 14119.
- [21] A. Amala Rani, Suhashini Ernest, *Superlattices and Microstructures*, **75**, 2014, 398.
- [22] R. Krithiga, S. Sankar, G. Subhashree, *Superlattices and Microstructures*, **75**, 2014, 621.
- [23] A.S. Iftekhar Uddin, D.T. Phan, G.S. Chung, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **207**, 2015, 362.
- [24] C.H. Ashok, K. Venkateswara-Rao, *Superlattices and Microstructures*, **76**, 2014, 46.
- [25] E.A. Martin-Tovar, R. Castro-Rodriguez, A. Iribarren, *Materials Letters*, **139**, 2015, 352.
- [26] N. Tamaekong, C. Liewhiran, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, *Sensors & Actuators B: Chemical*, **204**, 2014, 239.