



بررسی خواص فوتو کاتالیستی نانوذرات اکسید آهن ساخته شده به روش تخلیه قوس الکتریکی در محیط مایع به منظور استفاده در کاربردهای زیست محیطی

بهاره محمدی'، علی اکبر آشکاران*'' و مرتضی محمودی'

۱ گروه فیزیک حالت جامد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران
۲ مرکز تحقیقات نانوفناوری، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

تاريخ ثبت اوليه: ١٣٩٤/٠٣/٢١، تاريخ دريافت نسخه اصلاح شده: ١٣٩٤/٠٥/٢١، تاريخ پذيرش قطعي: ١٣٩٤/٠٥/٣٠

چکیدہ

در این کار تحقیقاتی نانوذرات اکسید آهن به روش تخلیه قوس الکتریکی در محلول نمک آهن سه ظرفیتی با غلظت مناسب ساخته شدند و توسط آنالیزهای متعددی شامل میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)، پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف سنجی فرابنفش مرئی (UV-Vis) مورد بررسی و شناسایی قرار گرفتهاند. همچنین به منظور بررسی قابلیت این ماده در کاربردهای زیست محیطی خواص فو تو کاتالیستی این ماده در تجزیه آلاینده مدل رودامین B (Rhodamine B) تحت تابش نور ماورا بنفش مورد مطالعه قرار گرفت. آنالیز MRD و T-IR از نمونههای بدست آمده بعد از انجام عملیات حرارتی در هوای معمولی و دمای ۲۵ ۵۰۰ نشان دهنده تشکیل فاز آلفای اکسید آهن است. تصاویر MET از نمونههای بدست آمده بعد از انجام عملیات حرارتی در هوای معمولی و دمای ۲۵ ۵۰۰ نشان دهنده تشکیل فاز آلفای اکسید آهن نوری نانوذرات پخت شده نیز وجود یک لبه جذب در حدود ۳۸ ۲۷ که با افزایش زمان تخلیه الکتریکی در محلول به سمت طول موجهای بزر گنتر جابجا می شود، را نشان می دهد. خاصیت فوتو کاتالیستی نانوذرات بعد از انجام عملیات حرارتی در انجام عملیات حرارتی در افزایش زمان تخلیه الکتریکی در محلول به سمت مطلع از طیف سنجی نوری نانوذرات پخت شده نیز وجود یک لبه جذب در حدود ۳۸۰ ۲۷۰ که با افزایش زمان تخلیه الکتریکی در محلول به سمت طول موجهای بزر گنتر جابجا می شود، را نشان می دهد. خاصیت فوتو کاتالیستی نانوذرات بعد از انجام عملیات حرارتی نیز بیانگر قابلیت بسیار خوب این نانوذرات در تجزیه ماده رنگی استاندارد رودامین B تحت تابش نور ماورا بنفش بوده است.

واژههای کلیدی: نانوذرات اکسید آهن، تخلیه الکتریکی در محلول، خواص فوتو کاتالیستی.

۱- مقدمه

فرآیندهای فوتوکاتالیستی سالهاست که به عنوان یکی از راهکارهای زیست محیطی در کشورهای صنعتی دنیا به کار میرود و دارای سابقه طولانی است. در این میان هر روزه مواد جدید فوتوکاتالیست با خواص گوناگون وارد بازار میشوند و مورد استفاده قرار میگیرند [1]. فناوری نانو با

ایجاد رویکردی نوین در صنعت فوتو کاتالیست آیندهای بسیار وسیع را برای این زمینه نوید می دهد. اهمیت مواد نانوساختاری این است که در این مقیاس مواد خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوت از توده ماده از خود نشان می دهند. علاوه بر تفاوت خواص آنها با توده، در این حوزه ویژگی های ماده به اندازه و شکل آنها ارتباط پیدا می کند. با توجه به این موضوع با استفاده از تغییراتی در شکل و اندازه

^{*} **عهدهدار مکاتبات:** علی اکبر آشکاران

نشانی: بابلسر، دانشگاه مازندران، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک حالت جامد

تلفن: ۵۸۸۵-۳۵۳-۰۱۱، دورنگار: ۳۵۳۰۲۴۸۵، پست الکترونیکی: ashkarran@umz.ac.ir

میشوند. در اثر شکستن پیوندهای مواد آلی و تجزیـه آنهـا، خواص سمي و خطرناک آنها از بين رفته و محصولات توليد شده به مراتب کم خطرتر و غیرسمی تر از مواد اولیه هستند. در سال ۲۰۱۲ و همکارانش نانوذرات اکسید آهن دو کی شکلی را به روش شیمیایی ساختند و برای تجزیـه رودامین B مرود آزمایش قرار دادند. آنها دریافتند که فعالیت فوتوكاتالیستی نانوذرات اكسید آهن به میزان بسیار زیادی در اثر جفت شدن با نیمه هادی دیگری مثل اکسید روی می تواند بهبود پیدا کند [۷]. همچنین در سال ۲۰۱۳ کاتو و همکارانش با ساخت آرایه های منظمی از نانولوله های اکسید آهن دريافتند كه خواص فوتوكاتاليستي اين نانوساختارها در تجزيه کلروفنول به شدت وابسته به قطر نانولوله های اکسید آهن مىباشد. در واقع هرچه قطر نانولولهها كمتر باشد بازده فعاليت فوتو كاتاليستي نيز بيشتر خواهد شد [٨]. در اين تحقيق از تخلیه الکتریکی بین الکترودهای تیتانیم در یک محلول با غلظت مناسب از نمک کلرید آهن سه ظرفیتی، نانوذرات اکسید آهن ساخته شدهاند. همچنین آنالیزهای مختلفی جهت مشخصه یابی و بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی محصولات توليد شده، انجام شده است. در پايان نيز ميزان فعاليت فوتوكاتاليستي نانوذرات توليد شده تحت تابش نور فرابنفش و در دمای آزمایشگاه به کمک یک ماده رنگی استاندارد به عنوان مدل مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است.

۲- فعالیتهای تجربی

در روش تخلیه قوس الکتریکی در محیط مایع با عبور یک جریان الکتریکی مستقیم و زیاد بین دو الکترود فلزی چگالی جریان بسیار بالایی از دو الکترود عبور کرده و این امر منجر به بخار شدن اتمهای فلز از سطح الکترود آند می شود. اتمهای بخار شده از سطح فلز به صورت خوشههایی با ابعاد مختلف در محیط مایع چگالش حاصل کرده و نانوساختارهایی با ویژگیهای مختلف و از جنس همان الکترود را تشکیل خواهند داد. این در حالی است که در این تحقیق جهت ساخت نانوذرات اکسید آهن از

ساختارها مي توان به موادي با خواص جديد دست يافت. فوتوكاتاليست هاي نانوساختار اكسيد آهن باخواص فوتوكاتاليستي زياد به علت نسبت سطح به حجم بسيار بالاي آنها یکی از فناوری های کلیدی در کنترل آلودگی های زیست محیطی به شمار میرود [۲،۳]. از این فناوری در سیستمهای تصفیه آب، پساب و هوا می توان به نحو مطلوبی بهره برد و با حذف آلودگی های شیمیایی محیطی سالم را فراهم نمود [۴]. این خواص به روش و شرایط ساخت وابسته است. با توجه به این مطلب و نیازهای دیگر از جمله قیمت تمام شده محصولات نانوساختاري، روش هاي مختلفي براي ساخت نانوذرات ابداع شده است. در روش ارائه شده در این مقاله (تخليه قوس الكتريكي در محلول)، امكان ساخت نانوذرات اكسيد آهن بدون استفاده از الكترودهاي فلزي آهـن، كـه نقـش اساسـي و مستقيم در فـاز محصـول نهـايي دارند، وجود دارد [۵،۶]. در واقع در این پژوهش جهت ساخت نانوذرات اکسید آهن به روش تخلیه الکتریکی در محيط مايع از الكترودهاي آهن استفاده نكردهايم تا مستقيما به نانوذرات اکسید آهن دست پیدا کنیم. ساز و کار واكنش هاى فتوكاتاليستى نانوذرات اكسيد آهن با معادلات زير داده مي شود.

- $\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3} + \mathrm{hvv}(\prec 400\mathrm{nm}) \rightarrow \mathrm{h}_{\mathrm{vb}}^{+} + \mathrm{e}_{\mathrm{cb}}^{-} \tag{1}$
- $h_{vb}^{+} + H_2 O \rightarrow H^{+} + {}^{\bullet}OH$ (Y)
- $\mathbf{e}_{cb}^{-} + \mathbf{O}_2 \to \mathbf{O}_2^{-} \tag{(r)}$

در واقع در اثر تابش نور ماورا بنفش به نانوذرات اکسید آهن زوج الکترون-حفره تشکیل می شود. الکترون ها در طی یک واکنش کاهشی با اکسیژن مولکولی واکنش داده و رادیکال های آنیون سوپر اکسید تولید می کنند. حفره های تولید شده در طی یک واکنش اکسایشی با آب واکنش داده و تولید رادیکال های OH می کنند. این دو رادیکال تولید شده بسیار پر انرژی و واکنش پذیر هستند و با ترکیبات آلی و آلودگی های مختلف واکنش داده و باعث تجزیه آنها

الکترودهای فلزی آهن به طور مستقیم استفاده نشده است. در واقع از تخلیه الکتریکی بین الکترودهای تیتانیم (با قطر ۲ mm و با خلوص ۹۹/۹۹٪ از شرکت Alfa Aesar) در جریان آستانه تخلیه الکتریکی (A ۵۱) و در یک محلول با غلظت ۳ m ۴ از نمک کلرید آهن سه ظرفیتی جهت تولید نانوذرات اکسید آهن بهره گرفته ایم. در واقع در جریان نانوذرات اکسید آهن بهره گرفته ایم. در واقع در جریان آستانه تخلیه الکتریکی فقط فرآیند تخلیه الکتریکی بین الکترودهای تیتانیم اتفاق افتاده و میزان خوردگی الکترود و تشکیل نانوساختارهای بر پایه تیتانیم و یا اکسید تیتانیم در مفر تا ۱۰ دقیقه رنگ اولیه محلول نیز کاملا دستخوش تغییر می شود و نانوذرات اکسید آهن در محلول به دلیل تزریق می شوند از محیط پلاسمای تشکیل شده به محلول تشکیل می شوند.

TEM با استفاده از دستگاه LEO 912 AB و در ولتاژ Phillips با استفاده از دستگاه Phillips و اشعه Ka مس و بررسی طیف جذبی نمونه ها نیز با دستگاه Optizen POP و در بازه Tensor27 و آنالیز IFT-IR به کمک دستگاه Bruker مدل ۲۰۰۳–۲۰۰ و آنالیز ITensor27 به همچنین کلیه آزمایش های فوتوکاتالیستی نیز در حضور M میچنین کلیه آزمایش های فوتوکاتالیستی نیز در دخور رودامین B با غلظت M^Δ. و تحت تابش نور ماورا بنفش با طول موج ۲۵۴ انجام گرفته است.

۳- نتایج و بحث

به منظور بررسی اندازه و شکل نانوذرات تولید شده از آنالیز TEM بهره گرفته ایم. شکل ۱ تصویر نوعی نانوذرات اکسید آهن بعد از فرآیند حرارتی را نشان می دهد. در واقع به دلیل کلوخه شدن شدید ذرات و عدم حصول بزرگنمایی مناسب از آنالیز SEM جهت تعیین شکل و اندازه نانوذرات استفاده نشده است. در واقع میکروسکوپ TEM به دلیل برخورداری از بزرگنمایی بسیار بهتر جزییات بیشتری از شکل، اندازه و توزیع نانوذرات تشکیل شده خواهد داد.





شکل ۱: الف) تصویر TEM نانوذرات اکسید آهن بعد از اعمال فرآیند عملیات حرارتی در C° ۲۰۰ و ب) منحنی توزیع اندازه ذرات تشکیل شده.

بررسی نتایج حاصل از آنالیز TEM نشان می دهد که با اعمال فر آیند عملیات حرارتی در C^o ۶۰۰ به مدت ۲ ساعت نانوذرات کروی و شبه کروی و با میانگین اندازه یا نوذرات حدود nn ۲۰۰ حاصل می شوند. میانگین اندازه نانوذرات تولید شده که با شمارش تعداد ذرات موجود در ۲ تصویر متفاوت TEM حاصل شده است، در شکل ۱-ب نشان داده شده است. همان گونه که از نمودار پیداست، ذراتی با اندازه میانگین nn ۵±۹۵ نانومتر و پهنای توزیعی در حدود میانگین nm ۵±۹۵ نانودرات بلافاصله بعد از ساخت به دمای C^o ۶۰۰ روی نانوذرات بلافاصله بعد از ساخت به دست آمده است. هر چند میانگین اندازه ذرات به دست

آمده در روش کنونی بزرگتر و توزیع اندازه آن نیز پهن تر از روش های متداول در ساخت نانو ذرات آهن مانند تجزیه حرارتی است، ولیکن روش حاضر یک روش ساده، ارزان و بدون حضور عوامل شیمایی نظیر احیا کنندها و سورفاکتنتها می باشد [۹]. معمولا کنترل پذیری روی اندازه ذرات در روش های شیمیایی به مراتب بیشتر از روش هایی مثل تخلیه الکتریکی در محلول است.

آنالیز FT-IR نیز یکی از روش های بسیار متداول و مرسوم جهت شناسایی و مشخصه یابی مواد آلی و غیر آلی می باشد. شکل ۲ طیف FT-IR نانو ذرات اکسید آهن به دست آمده بعد از انجام عملیات حرار تی در دمای ⁰ ۶۰۰ به مدت ۲ ساعت را نشان می دهد. طیف حاصل حضور باندهای نسبتا قوی را در محدوده فر کانس های پایین (¹-۰۰۰ همای ناهر قوی را در محدوده فر کانس های پایین (¹-۰۰۰ همای ناهر بدلیل ساختار بلوری اکسید آهن نشان می دهد. قله های ناهر شده در این محدوده با قله های ناشی از فاز هماتیت اکسید آهن همخوانی کامل دارد [۹]. حضور باند مشخصه Fe-O مشده دارای فاز بلوری دوO جود در ¹- عدم وجود شده دارای فاز بلوری دوO جود است که اغلب ذرات تشکیل باندهایی در ناحیه ۳۴۰۰ الی ¹⁻ ۳۷۰۰ در اثر اعمال فرآیند حرارتی می دهد [۱].

برای اطمینان از تشکیل فاز بلوری Fe₂O₃ از نانوذرات تولید شده بعد از اعمال فر آیند حرارتی آنالیز XRD به عمل آمده است که در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس برای نمونه بعد از پخت در دمای C^o ۶۰۰ در کوره به مدت ۲ ساعت حضور قلههای نسبتا تیزی در زوایای نشان می دهد که متناظر با تشکیل فاز آلفای اکسید آهن و منطبق بر کارت استاندارد شماره ۶۶۲۴-۳۳۰۰ می باشد [۱۲]. همچنین میانگین اندازه بلور کهای بدست آمده با استفاده از رابطه دبای- شرر در حدود Mr و ۲۰ مار یا دقت قابل قبولی استفاده از دو آنالیز CRD و FT-I با دقت قابل قبولی می توان گفت که محصول تولید شده ناشی از اعمال فر آیند



شکل ۲: نتیجه آنالیز FT-IR برای نمونهای بعد از پخت.



شکل ۳: نتیجه آنالیز XRD برای نمونهای بعد از پخت.

تخلیه الکتریکی بین الکترودهای تیتانیم در محلول نمک آهن فاز α-Fe₂O₃ بوده است. طیف جذبی نانوذرات بدست آمده در زمانهای مختلف تخلیه الکتریکی در شکل ۴ نشان داده شده است. طیف جذبی بدست آمده نشان دهنده یک لبه جذب شانهای شکل که مشخصه اصلی نانوذرات نیمههادی است، می باشد.

همان گونه که از نمودار جذبی پیداست با افزایش زمان تخلیه الکتریکی لبه جذب نانوذرات از ۳۷۰ سه طول موجهای بلندتر جابجا خواهد شد (تصویر داخلی شکل ۴-الف مربوط به نانوذرات تشکیل شده در انتهای فرآیند تخلیه الکتریکی در بازههای زمانی مختلف است). هیچ گونه تغییر رنگ قابل ملاحظهای بعد از زمان ۱۰ دقیقه فرآیند تخلیه الکتریکی در محلول نهایی مشاهده نشده است. این امر موید این مطلب است که در مدت زمان ۱۰ دقیقه تقریبا

زمان تخلبه الكتريكي اندازه ذرات تشكيل شده بزرگ تير و شکاف انرژی نانوذرات حاصل کوچک تر خواهد شد. همان گونه که پیش تر نیز بدان اشاره شد یکی از کاربردهای بسیار مهم نانوذرات اکسید آهن در مصارف کاتالیستی است که به دلیل شکاف انرژی مناسب این ماده (۳/۱ eV) می باشد. شکل ۵ نمودار لگاریتمی تغییرات جذبی رودامین B نسبت به غلظت اوليه آن را در حضور نانو ذرات اكسيد آهن نشان میدهد. همان گونه که از نمودار نیز مشخص است با افزایش زمان تابش نور ماورا بنفش غلظت این ماده رنگی در محيط كاهش مي يابد. اين امر بيانگر تجزيه اين ماده رنگي تحت تابش نور ماورا بنفش در حضور نانو ذرات اکسید آهن و کاهش غلظت آن در محیط است. در واقع هنگامی که اشعه ماورای بنفش با یک فوتو کاتالیست نیمه هادی مانند اکسیدآهن برخورد می کند، رادیکالها و یون هیدرو کسیل OH تشکیل می شود که قادر به تجزیه و از بین بردن تركيبات آلى فرار و مضر نظير فرمالدهيد، آمونياك و تركيبات مضر ديگري كه توسط مصالح ساختماني، پاك کننده های خانگی و غیره وارد هوا، آب و یا محیط اطراف مي شوند، مي گردد.

روسلان و همکارانش در سال ۲۰۱۴ نانوذرات Fe₂O₃ را به روش شیمیایی ساخته و برای تجزیه آلاینده مدل فنول مورد



شکل ۵: نمودار لگاریتمی تغییرات جذبی رودامین B در حضور نانوذرات اکسید آهن و تحت تابش نور ماورا بنفش.



(ب)
شکل ٤: الف) طیف جذبی نانوذرات بدست آمده در
زمانهای مختلف تخلیه الکتریکی وب) منحنی ²(ahu)
بو حسب ahuجهت تعیین شکاف انرژی نانوذرات.

اغلب یون های آهن موجود در محلول نمک آهن تبدیل به نانوذرات اکسید آهن شدهاند. شکاف انرژی نانوذرات نیز که به کمک رابطه تاوک بدست آمده است در شکل ۴ نمایش داده شده است. نتایج بدست آمده از رسم خط مماس بر منحنی ²(αhυ) بر حسب αhυ بیانگر این است که با افزایش زمان تخلیه الکتریکی از صفر تا ۱۰ دقیقه شکاف انرژی نانوذرات تولیدی از V/۴۱ به ۳/۰۳ eV کاهش می یابد. به عبارتی دیگر می توان نتیجه گرفت که با افزایش

ارزیابی قرار دادند. آنها دریافتند که انجام عملیات حرارتی بر نانوذرات اکسید آهن در ۹۷۳ K باعث بهبود خواص فوتو کاتالیستی نانوذرات اکسید آهن خواهد شد. در واقع بازده فرآیند فوتو کاتالیستی نانوذرات تولید شده جهت از بین بردن فنول بعد از زمان ۱۵ ساعت در حدود ۱۰۰٪ بوده است [۳]. در کار حاضر نیز مشخص شده که با اعمال فرآیند حرارتی مناسب بر روی نانوذرات اولیه و بلوری شدن آنها بازده واکنش های فوتو کاتالیستی در تجزیه نمونه مدل رودامین B نیز افزایش خواهد یافت. در واقع میزان بلورینگی و سطح موثر دو پارامتر بسیار مهم و تاثیر گذار بر میزان فعالیت فوتو کاتالیستی نانوذرات می باشد که در کارهای

تحقیقاتی سایر محققین نیز بدان اشاره شده است. جدول ۱ مقادیر ثابت سرعت واکنش های فوتوکاتالیستی مربوط به نانوذرات اکسید آهن بلافاصله بعد از ساخت، بعد از عملیات حرارتی در ۲^۵ ۶۰۰ و همچنین نمونه رودامین B تنها جهت مقایسه را نشان می دهد. همان گونه که از جدول نیز پیداست با اعمال فرآیند حرارتی مناسب بر نانوذرات اولیه و بلوری شدن آنها بازده واکنش های فوتوکاتالیستی در تجزیه نمونه مدل رودامین B نیز افزایش داشته است. نتایج به دست آمده بیانگر توانایی نانوذرات اکسید آهن تولید شده به این روش در تجزیه آلاینده استاندارد رودامین B و کاربردهای فوتوکاتالیستی آن تحت تابش UV می باشد.

> جدول ۱: مقادیر ثابت سرعت مربوط به واکنشهای فوتو کاتالیستی نانوذرات اکسید آهن و نمونه مرجع.

ثابت سرعت واکنش (×1۰ ⁻⁴ min ⁻¹)	نمونه	رديف
۶	رودامين B	١
١٩	نانوذرات اكسيد آهن بلافاصله بعد ساخت	٢
٣٩	نانوذرات اکسید آهن بعد از عملیات حرارتی	٣

۴- نتیجهگیری

به كمك منبع سرشار از الكترون پلاسماي تخليه الكتر يكم، نانو ذرات اکسید آهن در فاز آلفا و با استفاده از احیای نمک آهن برای اولین بـار سـاخته شـدهانـد. نتـایج آنـالیز XRD و FT-IR نانو ذرات توليدي بعد از عمليات حرارتي، مويد تشکیل فاز بلوری اکسید آهن در انتهای فرآیند تخلیه الکتریکی به مدت ۱۰ دقیقه در محلول نمک آهن بوده است. مطالعات میکروسکویی نیز بیانگر تشکیل ذرات نانومتري با ميانگين اندازهاي در حدود ۱۰۰ nm بوده که بعد از اعمال عملیات حرارتی به شکل کروی و شبه کروی در آمدهاند. طيفسنجي نوري UV-Vis نيز يک لبه جذب در حدود ۳۷۰ nm را نشان می دهد که با افزایش زمان تخلیه الکتریکی در محلول به سمت طول موجهای بزرگتر جابجا مى شود. خاصيت فو تو كاتاليستى نانو ذرات اكسيد آهن توليدي نيز جهت تجزيه ماده رنگي رودامين B به عنوان یک آلاینده مدل و استاندارد تحت تابش نور فراینفش انجام شد و نتايج بدست آمده بيانگر قابليت بسيار خوب اين نانو ذرات در تجزیه ماده رنگی رودامین B بوده است.

مراجع

- [1] S. Guo, G. Zhang, J. Wang, *Journal of Colloid and Interface Science*, **433**, 2014, 1.
- [2] S.K. Maji, N. Mukherjee, Polyhedron, 33, 2012, 145.
- [3] N.A. Roslan, H.O. Lintang, L. Yuliati, *Materials Research Innovations*, **18**, 2014, S6.
- [4] Y.H. Tan, P.S. Goh, *International Biodeterioration and Biodegradation*, **102**, 2015, 346.
- [5] A. Ashkarran, Current Applied Physics, 10, 2010, 1442.
- [6] A. Ashkarran, Journal of Cluster Science, 22, 2011, 233.
- [7] W. Wu, S. Zhang, X. Xiao, J. Zhou, F. Ren, L. Sun, C. Jiang, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4, 2012, 3602.
- [8] R. Kato, T. Komatsu, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **23**, 2013, 167.
- [9] M. Mahmoudi, H. Hosseinkhani, M. Hosseinkhani, S. Boutry, A. Simchi, W.S. Journeay, K. Subramani, S. Laurent, *Chemical Reviews*, **111**, 2011, 253.
- [10] M. Mahmoudi, S. Sant, B. Wang, S. Laurent, T. Sen, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **63**, 2011, 24.
- [11] L. Minati, V. Micheli, B. Rossi, C. Migliaresi, L. Dalbosco, G. Bao, S. Hou, G. Speranza, *Applied Surface Science*, **257**, 2011, 10863.
- [12] D. Wodka, R.P. Socha, E. Bielanska, M. Elzbieciak-Wodka, P. Nowak, *Applied Surface Science*, **319**, 2014, 173.