

معرفی، سنتز و بررسی کاربردهای کاتالیستی نانوبلورهای فریت ها

سعید فرهادی، فاطمه فلاح*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه لرستان، خرم آباد

چکیده

پیشرفت‌ها در فناوری نانو، باعث به کارگیری نانوذرات در تهیه نانوکاتالیست‌ها شده است. ابعاد نانو، شرایطی عالی برای علم کاتالیست‌ها مهیا کرده است. پژوهش در زمینه‌ی نانوکاتالیست‌ها، همیشه یکی از بحث‌های جذاب و پرتعداد در علم نانوشیمی بوده و توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. در این پژوهش، ضمن معرفی نانوبلورهای فریت‌ها و روش‌های سنتز آن‌ها؛ فعالیت کاتالیستی این دسته از مواد نیز بررسی می‌شود. کاربردها و ویژگی کاتالیستی این نانوبلورها، به کمک طیف سنجی UV-Vis مورد بررسی قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: نانوکاتالیست، فریت، سنتز، نانوذرات، طیف سنجی، اسپینل.

ایمیل نویسنده مسئول: Fatemehfalah933@gmail.com

۱- مقدمه

اکسیدهای آهن با ساختار اسپینل به علت وجود در طبیعت و خاصیت مغناطیسی خود به خودی، کاربردهای عملی بسیار زیادی دارند. ویژگی‌های جالب توجه ماده‌ای معدنی به نام Fe_2O_3 که به صورت طبیعی تشکیل می‌شود و دارای خاصیت مغناطیسی است، برای اولین بار در چین باستان کشف شد. از این ماده در طراحی قطب‌نماهای مغناطیسی برای کشف قاره‌های جدید و نیز در دریانوردی و برای تعیین جهت استفاده شده است [۱]. بعد از آن، اکسیدهای نوع اسپینل آهن یا فریت‌ها، خانواده بسیار مهمی از مواد معدنی هستند که کاربردهای فناوری بسیار مفیدی داشته اند. پژوهش‌های علمی راجع به فریت‌ها از اواسط قرن نوزدهم آغاز شد. پس از آن تحقیقات به طور جدی توسط دو دانشمند ژاپنی به نام‌های T. Takeshi و K. Yogoro برای کاربردهای صنعتی دنبال شد. نتایج تحقیقات آن‌ها بر فریت‌های مس و کبالت در سال ۱۹۳۲ ارائه شد.

فریت‌ها، همواره قسمتی از زندگی بشر بوده‌اند که به عنوان رنگ‌دانه، کاتالیست و آهنربای دائمی از آن‌ها استفاده می‌شده است. بنابراین افزایش پیوسته اهمیت این دسته از مواد در تکنولوژی موضوع عجیبی نیست. با این حال، پتانسیل کامل علمی و تکنولوژیکی فریت‌ها در اواخر دهه‌ی میلادی به طور کامل آشکار شد و آن زمانی بود که فریت‌ها به عنوان ماده‌ای معرفی شدند که می‌توانستند در طراحی مبدل‌ها و اجزای مداری تک سوئیچ استفاده شوند [۲].

بعدها ناسا فناوری فرو مایع را معرفی کرد که در آن ذرات فریتی که دارای اندازه‌ای در حد نانو بوده‌اند به صورت تعلیق کلوئیدی درآورده شدند تا بتوانند خاصیت تغییر شکل‌پذیری مایع را با

خاصیت مغناطیسی فریت‌ها ترکیب کنند. فرومایع‌ها، کاربردهای زیادی در طراحی محرک‌ها و حسگرهای تعیین موقعیت دارند. نانو فریت‌ها دارای کاربردهای عملی زیادی در پزشکی و علوم زیستی شده‌اند. تا جایی که اندام‌های حیاتی، از باکتری‌ها گرفته تا مهره‌داران، همه دارای بلورهای مغناطیسی هستند [۳]. به عنوان مثال، نانوذرات مغناطیسی در مغز ماهی‌ها [۴] و پرندگان یافت شده است [۵، ۶]. بلورهای مغناطیسی‌ای که در حیوانات یافت شده معمولاً بین ۴۰ تا ۱۰۰ نانومتر است و این مقدار مغناطیس برای دریانوردی و تعیین جهت با توجه به میدان ژئومغناطیسی زمین کفایت می‌کند.

۲- ساختار فریت

فریت‌ها، اکسیدهای مختلط هستند که فرمول کلی آن‌ها AB_2O_4 است. A معمولاً یونی فلزی با والانس ۲ و B یون Fe^{3+} است. فریت‌ها ساختاری مشابه با اسپینل معدنی $MgAl_2O_4$ دارند. در یک شبکه اسپینلی معمولی، یون‌های اکسیدی، در یک آرایش مکعبی فشرده قرار می‌گیرند که دو نوع موضع (حفره) چهاروجهی و هشت وجهی را به وجود می‌آورند. این مواضع‌ها در شکل ۱ نشان داده شده‌اند [۷]. ترکیبات اسپینلی دارای سلول واحد مکعبی هستند که می‌توان فرض کرد از ۸ مکعب کوچک‌تر که اکتان‌ها نامیده می‌شوند درست شده‌اند (شکل ۲). دو نوع اکتان وجود دارد که به صورت یک در میان در سلول واحد بلور اسپینلی قرار می‌گیرند (شکل ۲). فرمول متناظر با این مواد به صورت $A_8B_{16}O_{32}$ است. سلول واحد اسپینل شامل ۳۲ یون اکسیدی، ۶۴ حفره چهاروجهی و ۳۲ حفره هشت وجهی است. این حفره‌ها، درون شبکه‌ای به وسیله‌ی یون‌های مثبت به طور جزئی اشغال می‌شوند تا تعادل بار بین یون‌ها ایجاد شود. در اسپینل‌های استوکیومتریکی، تنها یک هشتم مواضع چهار وجهی

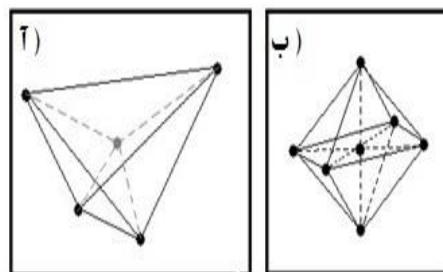
یک اکسید فلزی دو ظرفیتی ($MO, M^{2+}=Mg^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}$) و $\alpha-Fe_2O_3$ ایجاد می‌شود.

مشابه با سنتز مکانوشیمیایی، در فرآیند آلیاژ مکانیکی نیز از انرژی بالای آسیاب گلوله‌ای برای تولید نانو فریت‌ها استفاده می‌شود با این تفاوت که در اینجا علاوه بر فرآیندهایی که برای کاهش اندازه پیش ماده‌های توده‌ای (بزرگ) استفاده می‌شود؛ واکنشهای حالت جامد بین نانو پودرهای تولید شده در نظر گرفته می‌شوند. معمولاً از مخلوط هیدروکسیدهای فلزی یا اکسیدهای فلزی مختلط با ساختار اسپینلی به‌عنوان پیش ماده در تهیه نانو فریت‌ها در روش آلیاژ مکانیکی استفاده می‌شوند [۸-۱۰].

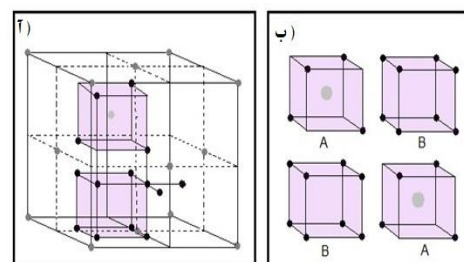
موریا و همکارانش فریت بیسموت به وسیله ی یک واکنش در حالت جامد و پیوسته با روش فعال‌سازی مکانیکی را سنتز نمودند. الگوهای XRD حالت تک فازی را نشان می‌دهند اما در مقایسه با روش‌های مرسوم محصولات مورد نظر با حرارت کمتری تولید شدند. هم چنین فعال سازی مکانیکی به نمونه ها، افزایش خاصیت مغناطیسی را در دمای ۳۷۵ درجه سانتیگراد می‌دهد. برای سنتز نمونه ها به روش فعال سازی مکانیکی مقادیر استوکیومتری از Fe_2O_3 و Bi_2O_3 ترکیب شده را به مدت ۱۰۰ ساعت و با انرژی بالا در آسیاب گلوله ای واکنش دادند. سپس در فواصل معینی مقدارهایی از ماده برای آنالیز X-Ray خارج کردند. پس از ۱۰۰ ساعت ترکیب را در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد برای یک ساعت در کوره حرارت دادند. محصول مورد نظر که فریت $BiFeO_3$ بود تشکیل شد [۱۱]. از معایب این روش استفاده از دماهای بالا در طی فرایند است.

از دیگر روش‌های فیزیکی مورد استفاده برای تولید نانوپودرهای فریتی؛ می‌توان به روش سایش لیزر پالسی (برای ترکیبات اکسید آهن با اندازه‌ای در محدوده ۳۰ تا ۱۰۰ نانومتر) [۱۲]، سنتز پلاسمای فرکانس رادیویی (برای $NiFe_2O_4$ ۱۸ نانومتری) [۱۳]، گرماکافت (pyrolysis) لیزر CO_2 (برای $Fe_2O_3 - \gamma$ ۵ نانومتری) [۱۴] و روش تابش پرتو γ (برای Fe_3O_4 ۱۴ نانومتری) [۱۵] اشاره کرد.

و نصف مواضع هشت وجهی به‌وسیله ی یون‌های فلزی اشغال می‌شوند.



شکل ۱ (آ) موضع چهار وجهی (ب) موضع هشت وجهی



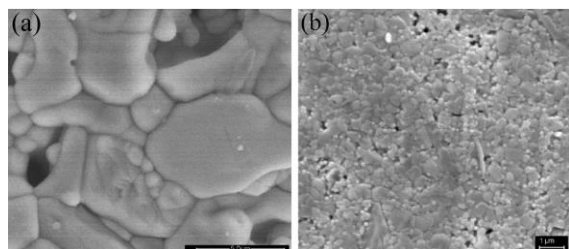
شکل ۲ (آ) اسپینل مکعب تک ساختار (ب) A یک نوع اکتان یک در میان با B یک نوع اکتان در اسپینل تک ساختار

۳- سنتز نانوبلورهای فریت‌ها

روش‌های سنتز نانوفریت‌ها به دو روش فیزیکی و شیمیایی تقسیم می‌شود. روش‌های فیزیکی معمولاً روش‌های بالا به پایین نامیده می‌شوند که در آنها، مواد توده ای (بالک) که دارای خلوص بالا هستند، با فرآیندهای لیزری یا مکانیکی یا مکانوشیمیایی به سایز نانو تبدیل می‌شوند. با اینکه این روش‌ها ساده و ارزان بوده و اندازه ماده نیز در آنها به راحتی قابل کنترل است ولی در روش‌های فیزیکی کنترل کمی روی شکل محصولات نهایی وجود دارد. در روش‌های شیمیایی یا روش‌های پایین به بالا، نانو ذرات از طریق واکنش‌های شیمیایی بین اجزاء واکنشی که ابعاد کوچک تر از نانو دارند (اتم‌ها و مولکول‌ها) تهیه می‌شوند. ذره با گذشت زمان بزرگ می‌شود تا به اندازه ی نانو برسد. در ادامه؛ چند روش سنتز نانوفریت‌ها شرح داده می‌شود.

۱-۳ سنتز نانوبلورهای فریت‌ها با استفاده از روش‌های فیزیکی

یک دسته از روش‌های تولید نانوفریت‌ها؛ استفاده از ابزارهای فیزیکی است که در آن از تکنیک آسیاب گلوله‌ای انرژی بالا استفاده می‌شود. این روش‌ها را می‌توان در حالت کلی در سه گروه دسته‌بندی کرد: فعال‌سازی مکانیکی، تهیه مکانوشیمیایی و آلیاژ مکانیکی. فعال‌سازی مکانیکی یعنی خرد کردن فریت تا جایی که به اندازه نانو برسد. فریتی که در اینجا به‌عنوان پیش ماده استفاده می‌شود با روش‌های گرمایی متعارف و از ترکیب

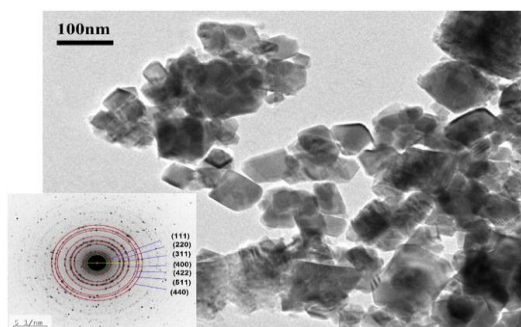


شکل ۳ تصاویر SEM از نمونه حرارت دیده شده به روش‌های مرسوم (a) و نمونه سنتز شده به روش مکانیکی (b)

۲-۳ سنتز نانوبلورهای فریت‌ها با استفاده از روش‌های شیمیایی

روش‌های شیمیایی نسبت به روش‌های فیزیکی، ساده و تطبیق‌پذیر بوده و امکان تهیه تعداد زیاد و متنوعی از نانوپودرهای فریتی با هزینه‌ی به‌نسبت پایینی را فراهم می‌کند.

آمونیاک به ۱۰ رسید. سوسپانسیون حاصل را به مدت ۶ ساعت در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد استیرر کردند. فرآورده را سه بار با ۲۰۰ سی سی آب مقطر سرریز و با ۲۰ سی سی اتانول شستشو داده و به مدت ۳ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه در کوره حرارت دادند [۲۷].



شکل ۴ تصاویر TEM از نانوذرات NiFe_2O_4

۴- بررسی ترکیبات نیترو فنول و تبدیل آنها به آمینو فنول و فعالیت کاتالیستی فریت‌ها

ترکیبات نیترو به ویژه نیترو فنول‌ها به دلیل حلالیت و پایداری آنها در آب منبع اصلی آلودگی در طبیعت هستند. سازمان حفاظت محیط زیست در آمریکا استفاده از این ترکیبات را ممنوع کرده است. همچنین، نیترو فنول‌ها به عنوان یک ماده سمی، زندگی آبزیان را نیز تهدید می‌کنند. بنابراین، برای حفظ محیط زیست از بین بردن نیترو فنول‌ها ضروری است.

روش‌های زیادی از فرایندهای اکسایشی و کاهش‌ی برای از بین بردن نیترو فنول‌ها مانند اکسایش کاتالیستی در هوای مرطوب (CWAO)، فوتوکاتالیست، روش‌های الکتروشیمی و واکنش‌های هیدروژناسیون را می‌توان نام برد. روش مهم برای از بین بردن نیترو فنول‌ها، کاهش آنها به آمینو فنول می‌باشد که نقش اساسی در جلوگیری از آلودگی محیط دارند. آمینو فنول‌ها در سنتز رنگ‌های صنعتی، داروها و ترکیبات زیستی نقش عمده ای دارند. از بین روش‌های کاهش، کاهش با NaBH_4 مهم ترین روش کاهش هستند که به عنوان یک عامل پایداری شیمیایی؛ بهترین نتیجه را در پی دارد. واکنش‌های کاهش با استفاده از NaBH_4 در حضور یک کاتالیست مناسب انجام می‌شود. برای مثال، نمک فلزات در محلول NaBH_4 با ترکیبات نیترو فنول، در اثر خارج شدن گاز هیدروژن و ایجاد یون هیدرید سبب انجام واکنش کاهش می‌شود.

فریت‌ها دسته مهمی از مواد پارامغناطیسی هستند که به عنوان کاتالیست در کاهش نیترو فنول‌ها کاربرد دارند. فنگ و همکارانش از کاتالیست CuFe_2O_4 برای کاهش نیترو فنول‌ها استفاده کردند. واکنش کاهش در حضور NaBH_4 (۲۰۰ برابر نسبت به نیترو فنول) انجام و در ۴۰ ثانیه به اندازه ۹۵ درصد پیش رفت. تاکنون گزارشات زیادی مبنی بر استفاده از فریت‌ها در کاهش نیترو فنول‌ها ارائه شده است. مزایای استفاده از فریت‌ها سنتز ساده و کم هزینه، مقاومت بالای آن‌ها در شرایط اسیدی و بازی،

با این حال، به خاطر آلودگی فرآورده‌ها (به خصوص در فرایندهای مکانیکی پودر سازی) و کنترل محدود مواد ریز تهیه شده، اعتبار روش‌های شیمیایی زیر سوال می‌رود. ثابت شده که در تولید فریت‌های فلزات واسطه، روش‌های شیمیایی بسیار با صرفه‌تر از روش‌های فیزیکی هستند و دلیل آن کنترل بهتر اندازه، توزیع، شکل، و درجهی تراکم نانو بلورهای تهیه شده است. مشخص شده که این ویژگی‌ها همراه با ترکیب شیمیایی، تاثیر قابل توجهی بر خواص مغناطیسی نانوذرات فریتی دارند. بنابراین، کاربردهای بالقوه ای در محیط‌های مغناطیسی برای ذخیره در تراکم‌های بالا [۱۶]، تصویربرداری میزان رزونانس مغناطیسی یا همان ام آر آی [۱۷و ۱۸]، سرد سازی مغناطیسی [۱۹]، در وسایل نوری مغناطیسی [۲۰] و سیالات آهن‌دار دارند [۲۱و ۲۲]. استفاده از نانوفریت‌ها در محیط‌های زیستی و زیست پزشکی نیازمند این است که این فریت‌ها، نه تنها اندازه‌ی یکنواخت (معمولاً کمتر از ۲۰ نانومتر) و همچنین، شکل و درجهی اشباع مغناطیسی یکنواختی داشته باشند بلکه دارای لایه‌های منفرد متشکل از مولکول‌های سازگار از نظر زیستی باشند [۲۳-۲۵].

روش‌های شیمیایی محلولی که فریت‌های فلزات واسطه با ساختارهای نانو را با درجه تبلور به نسبت مناسب سنتز می‌کنند؛ معمولاً روش‌های ترکیبی هستند که در دمای پایین مورد استفاده قرار می‌گیرند. افزون بر این، تعداد محدودی از روش‌های ترکیبی قادرند که بدون تغییر چشمگیر در ساختار و خصوصیات مواد حاصله، به تولید انبوه نانو بلورهای فریتی با کیفیت بالا منجر شوند. با این حال، نقص اصلی روش‌های شیمیایی به این خاطر است که برخی از آن‌ها، شناساگرهای بسیار سمی را به عنوان پیش ماده‌های فلزی استفاده می‌کنند و نیازمند کنترل شدید پارامترهای واکنش، به منظور تهیهی فریت‌های نانو بلوری با ساختار قابل قبول هستند. افزون بر این، بیشتر روش‌های شیمیایی مقادیر زیادی از لیگاند‌های پوششی و مواد فعال سطح استفاده می‌کنند که در نتیجهی آن نانو بلورهای فریت در محیط غیرقطبی، قابل حل می‌شوند. این مساله، محدودیتهایی را برای استفاده از نانو بلورهای فریتی در سامانه‌های زیستی خاص که نیازمند حل پذیری در محیط آبی هستند، تحمیل می‌کند. چندین روش مبتنی بر محلول‌ها در محیط‌های آبی و غیرآبی گزارش شده‌اند تا این‌که نانو ذرات فریت بلوری به دست آیند. این روش‌ها در بر دارندهی هم‌رسوبی، میکروامولسیون، نیمه‌مایعات، و روش‌های گرمایی/ سولو گرمایی و سونوشیمی هستند.

استرکووا و همکارانش، نانوساختارهای فریت نیکل را از محلول آبی آلکالین که حاوی نمک کلرید از Ni^{2+} و Fe^{3+} است را سنتز کرده و برای کم کردن PH محلول مقداری آمونیاک افزودند. نسبت مولی نیکل به آهن یک به دو است. در ابتدا ۱/۹۴ گرم NiCl_2 و ۴/۸۶ گرم FeCl_3 در ۳۰ سی سی آب مقطر حل شده و به مدت یک ساعت استیرر کرده، سپس، به محلول به دست آمده ۵۰ میلی لیتر NaOH ۴ مولار را افزوده و به مدت نیم ساعت استیرر کردند. رسوب قهوه‌ای رنگ هیدروکسید به طور سریع از واکنش شیمیایی به دست آمد. سپس، ۲۰ گرم از پودر مغناطیسی آماده شده [۲۶] را به محلول افزوده و PH

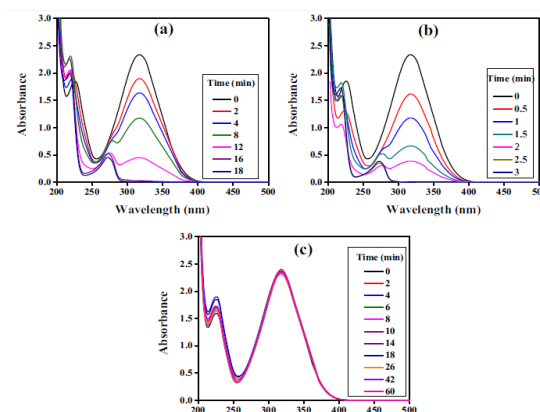
۵- نتیجه گیری

فریت ها از جمله ترکیبات اسپینلی هستند که به علت ویژگی‌ها و کاربردهای وسیع آن ها توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده اند. سنتز نانوفریت های بلوری، ابعاد جدید و گسترده ای از کاربردهای این مواد را آشکار کرده است. پژوهشگران بسیاری، از آنها به عنوان ماده پرکننده در زمینه های بسیاری و ... استفاده و کاربرد های متنوعی از این نانوبلورها را کشف کرده‌اند.

۶- منابع

- [1] R. Temple, The Genius of china: 3000 years of science, discovery and invention, Prion Books Ltd., London, (1998).
- [2] A. Goldman, Modern Ferrite Technology. Springer-Verlag New York, (2006).
- [3] R. E. Dunin-Borkovski, M. R. McCartney, D. A. Bazelynski, M. Posfai, P. R. Buseck, Science, 282, 1868, (1998).
- [4] C. E. Diebel, R. Proksch, C. R. Green, P. Neilson, M. M. Walker, Nature, 406, 299-302, (۲۰۰۰).
- [5] H. H. Edwards, G. D. Schnell, R. L. Dubois, V. H. Hutchison, The Auk. 109, 43, (1992).
- [6] R. Wiltchko, W. Wiltchko, Magnetic Orientation in Animals, Springer Verlag, (1995).
- [7] L. Smart, E. Moore, Solid State Chemistry: An Introduction; Fong & Sons Printers Pte Ltd.; Singapore, 24-39, (1992).
- [8] Y. Shi, J. Ding, X. Liu, J. J. Wang, Magn. Mater. 205, 249, (1999).
- [9] Ding, J.; Reynold, T.; Miao, W. F.; McCormick, P. G.; Street, R. Appl. Phys. Lett. 65(24), 3135, (1994).
- [10] J. Ding, P. G. McCormick, R. Street, Applied physics letters, 65, 31, (1998).
- [11] D. Maurya, H. Thota, K. Singh Nalwa, A. Garg, Journal of Alloys and Compounds, 477, 780-784, (2009)
- [12] S. R. Shinde, S. D. Kulkarni, A. G. Banpurkar, R. Nawathey-Dixit, S. K. Date, S. B. Ogale, Journal of Applied Physics, 88, 1566, (2000).
- [13] S. Son, M. Taheri, E. Carpenter, V. G. Harris, M. E. McHenry, Journal of Applied Physics, 88(3), (2002).
- [14] S. Veintemillas-Verdaguer, M. P. Morales, C. Serna, Journal of Materials Letters, 35, 227, (1998).

فعالیت کاتالیستی و همچنین، فعالیت آنها نسبت به متال اکسیدها بیشتر است. فعالیت کاتالیستی آنها به عوامل متفاوتی مانند سایز اجزا، ویژگی‌های کاهشی یون فلز و توزیع یونها در حفره‌های چهار وجهی و هشت وجهی بستگی دارد. یونها در حفره‌های هشت وجهی به راحتی با مولکول های واکنشگر ارتباط برقرار می‌کنند. وقتی کاتالیست به ترکیب واکنش افزوده می‌شود، یون های نیترو فنول و NaBH_4 از درون محلول غوطه ور و منتشر می‌شوند و یون های فلز که در درون حفره های هشت وجهی قرار دارند، الکترون را از BH_4^- به نیترو فنول که سبب تشکیل آمینو فنول می‌شود؛ انتقال می‌دهند. یون های H^+ در محلول، عمل کاهش را پیش می‌برند. مشاهده شده است که انتقال الکترون در فریت مس نسبت به نیکل سریع تر است. با این وجود در فریت بر فعالیت کاتالیستی مشاهده نشده است.



شکل ۵ طیف Uv-Visible کاهش ۴ - پارانیترو فنول با NaBH_4 با کاتالیست a: CuFe_2O_4 ; b: NiFe_2O_4 ; c: ZnFe_2O_4



شکل ۶ واکنش تبدیل پارا نیترو فنول به آمینو فنول در حضور NaBH_4 و کاتالیست فریت مس

- [15] S. Wang, H. Xin, Y. Qian, Journal of Materials Letters, 33, 113, (1997).
- [16] K. Tamaguchi, K. Matsumoto, T. J. Fujii, Journal of Applied Physics, 67, 4493, (1990).
- [17] P. Oswald, O. Clement, C. Chambon, E. Schouman-Claeys, G. Fria, Magnetic Resonance Imaging, 15, 1025, (1997).
- [18] R. Lawaezeck, M. Menzel, H. Pietsch, Applied. Organometallic Chemistry, 18, 506, (2004).
- [19] R. D. McMichael, R. D. Shull, L. J. Swartzendruber, L. H. Bennett, R. E. Walson, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 111, 29, (1992).
- [20] Y.S. Kang, S. Risbud, J. F. Rabolt, P. Stroeve, Chemistry of Materials, 8, 9, (1996).
- [21] A.I. Anton, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 85, 137, (1990).
- [22] K. Raj, B. Moskovitz, R. Casciari, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 149, 174, (1995).
- [23] D. Robinson, H. H. J. Persson, H. Ze11g, N. Pourrnan, S. Sun, S. X. Wang, Langmuir, 21, (2005).
- [24] S.G. Grancharov, H. Zeng, S. Sun, S. X. Wang, S. O'Brien, C. B. Murray, J. R. Kirtley, Journal of Physics, 109, (2005).
- [25] S. H. Gee, Y. K. Hong, D. W. Erickson, M. H. Park, J. C. Stir, Journal of Applied Physics, 93, 10, (2003).
- [26] J.L. Gunjakar, A. M. More, V. R. Shinde, C. D. Lokhande, Journal of Alloys and Compounds, 465, 468-473, (2008).
- [27] M. Streckova, H. Hadraba, R. Bures, M. Faberova, P. Roupova, I. Kubena, L. Medvecky, V. Girman, P. Kollar, F. Fuzer, E. Cizmar, Surface & Coatings Technology, 270, 66-76, (2015).