

CZĄSTKI TYPU JANUS - OTRZYMYWANIE, WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE

JANUS TYPE PARTICLES - PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATION

**Anna Gołąbiewska¹, Hanna Głowienke¹,
Jakub Sowik¹, Anna Malankowska^{1,*}**

*¹Katedra Technologii Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański,
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
e-mail: anna.malankowska@ug.edu.pl

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Metal - półprzewodnik

1.1. Metody otrzymywania

1.1.1. Maskowanie

1.1.2. Emulsja Pickeringa

1.1.3. Metoda kropelkowa z zastosowaniem mikroprzepływu

1.1.4. Samoorganizacja składników z wykorzystaniem kopolimerów

2. Półprzewodnik-półprzewodnik

2.1. Metody otrzymywania

2.1.1. Współelektrozpylanie (ang. *co-electrospraying*)

2.1.2. Wymiana jonowa

2.1.3. Synteza oparta na płomieniu (ang. *flame synthetic approach*)

2.2. Właściwości i zastosowanie

3. Metal-metal

3.1. Metody otrzymywania

3.1.1. Metoda wzrostu nasion

3.1.2. Metoda współredukcji

3.1.3. Metoda dimeryzacji

3.2. Właściwości i zastosowanie


Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane


Dr inż. Anna Gołąbiewska Absolwentka Politechniki Gdańskiej Wydziału Chemicznego na kierunku Technologie Ochrony Środowiska. W roku 2017 uzyskała stopień doktora nauk technicznych na Wydziale Chemii, Politechniki Gdańskiej. Od roku 2017 adiunkt w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Zainteresowania naukowe obejmują wykorzystania nanomateriałów w energii odnawialnej, ochronie środowiska i medycynie. W pracy badawczej koncentruje się na otrzymywaniu i charakterystyce cząstek typu Janus oraz ich zastosowaniu w reakcjach fotokatalitycznych oraz w medycynie do celów diagnostycznych i terapeutycznych.



 <https://orcid.org/0000-0002-1787-9934>


Mgr inż. Hanna Głowienke Absolwentka Uniwersytetu Gdańskiego na kierunkach: Biznes Chemiczny oraz Kulturoznawstwo (specjalność kultura audiowizualna). Aktualnie doktorantka w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. W swojej pracy badawczej koncentruje się na syntezie nanocząstek typu Janus oraz zastosowaniu ich w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru.



 <https://orcid.org/0000-0002-3560-5742>


Mgr Jakub Sowik Doktorant na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, z którym jest związany od początku studiów. Przedmiotem badań jest fotokataliza w fazie wodnej i gazowej oraz fotoelektrokataliza pod kątem wytwarzania wodoru, konwersji CO₂ i usuwania zanieczyszczeń. Ponadto synteza tlenków mieszanych oraz elektrochemiczne wytwarzanie cienkich warstw tlenków metali na płytkach.



 <https://orcid.org/0000-0002-3069-490X>

Dr inż. Anna Malankowska Absolwentka Politechniki Gdańskiej Wydziału Chemicznego na kierunku Technologie Ochrony Środowiska. Od roku 2016 adiunkt w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Zainteresowania naukowe obejmują zastosowanie nanomateriałów w ochronie środowiska. W pracy badawczej zajmuję się otrzymywaniem i charakterystyką nano oraz mikrocząstek do oczyszczania powietrza, degradacji zanieczyszczeń w wodzie oraz do generowania wodoru z wody.



 <https://orcid.org/0000-0001-6781-1789>

ABSTRACT

Janus particles are a special class of materials whose uniqueness is based primarily on the lack of central symmetry of the particles, which causes their surfaces to have at least two different physical or chemical properties. Due to their asymmetric structure, Janus-type nanoparticles are used in the fields of chemistry, physics, engineering, and medicine. The work presents three groups of Janus particles: semiconductor-semiconductor, semiconductor-metal and metal-metal, and their methods of preparation and their applications.

Keywords: Janus particles, semiconductor, metals, photocatalysis

Słowa kluczowe: cząstki Janus, półprzewodnik, metale, fotokataliza

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

DMF	– N,N-dimetyloformamid
E_g	– szerokość przerwy energetycznej
LSPR	– zlokalizowany powierzchniowy rezonans plazmonowy (ang. <i>localized surface plasmon resonance</i>)
UV	– promieniowanie ultrafioletowe (od 100 do 380 nm)
Vis	– promieniowanie widzialne (od 380 do 700 nm)
UV-Vis	– promieniowanie z zakresu ultrafioletowego oraz widzialnego (od 100 do 700)

WPROWADZENIE

Nanocząstki typu Janus to wyjątkowe struktury, których nazwa wywodzi się od starożytnego boga Janusa posiadającego dwie twarze, będące symbolem dwoistości natury. Nanocząstki stanowią grupę materiałów o rozmiarach w skali nano, czyli o wielkości do 100 nm (gdzie $1 \text{ nm} = 10^{-9}$). Wyjątkowość cząstek typu Janus opiera się na ich szczególnej morfologii, a dokładniej – asymetrycznej strukturze, gdyż ich powierzchnia charakteryzuje się dwiema (lub więcej) różnymi właściwościami, składami chemicznymi bądź kształtami. Pomimo asymetrii, cząstki te muszą być uporządkowane sferycznie, na przykład jedna półkula może być hydrofilowa, a druga hydrofobowa. Dodatkowo, nanocząstki typu Janus wykazują anizotropowe właściwości chemiczne, magnetyczne i optyczne [1].

Pierre-Gilles de Gennes – francuski noblista w dziedzinie fizyki, w 1991 r. zastosował termin „cząstki Janusa” w swojej pracy, tym samym przedstawiając światu wyjątkowe właściwości tych struktur [2,3]. Od tego czasu, temat cząstek typu Janus jest nieustannie zgłębiany przez naukowców z całego świata, którzy poszukują kolejnych zastosowań dla tych obiecujących struktur. Do tej pory, znaleziono dla nich zastosowanie w medycynie (jako czynniki do bioobrazowania [4] czy nośniki leków [5]), elektronice [6], fizyce [7] czy jako nanosilniki [8]. Jednak w związku z niezwykle korzystnym rozdziałem ładunku w nanocząstkach typu Janus, z powodzeniem stosuje się je również w dziedzinie fotokatalizy (w reakcji generowania wodoru [9], usuwania zanieczyszczeń z wody [10], fotokonwersji dwutlenku węgla [11] oraz do utleniania metanolu [12]. Ponadto udowodniono, że w badaniach fotokatalitycznych cząstki typu Janus są o prawie rząd wielkości bardziej aktywne niż nanostruktury, które charakteryzowały się inną morfologią [13].

Aby w najwyższym stopniu wykorzystać potencjał nanocząstek typu Janus, niezbędna jest dokładna kontrola ich morfologii w procesie syntezy – kształty, rozmiary i anizotropia cząstek muszą ściśle ze sobą współgrać, by otrzymać produkt o pożądanym właściwościach fizykochemicznych.

W tym odniesieniu, niniejsze opracowanie dotyczy metod otrzymywania, właściwości i zastosowań trzech najczęściej stosowanych rodzajów nanocząstek typu Janus: metal-półprzewodnik, półprzewodnik-półprzewodnik oraz metal-metal.

1. METAL - PÓLPRZEWODNIK

Cząstki typu Janus są to nowoczesne materiały, które charakteryzują się unikatowymi właściwościami, ze względu na połączenie różnych komponentów w swojej strukturze. Dzięki temu mamy możliwość posiadania dwóch lub więcej różnych właściwości dla jednej cząstki. Jednym z takich przykładów są struktury Janus o składzie metal-półprzewodnik. Badania literaturowe wykazują, że połączenie metali szlachetnych z matrycą półprzewodnika wpływa na zwiększenie aktywności fotokatalitycznej poprzez:

- (i) zwiększenie absorpcji promieniowania w zakresie UV-Vis oraz widzialnym,
- (ii) zwiększenie separacji par nośników ładunków elektron-dziura [14].

Nanocząstki metali szlachetnych takie jak Au, Ag, Pt, Pd wykazują zdolność absorpcji promieniowania z zakresu widzialnego ze względu na zjawisko powierzchniowego rezonansu plazmowego (LSPR, ang. *localized surface plasmon resonance*) [15]. Zewnętrzne pole elektromagnetyczne wprowadza w oscylacje elektrony przez co na powierzchni jednej strony nanocząstki powstaje ładunek ujemny, a z drugiej strony ładunek dodatni. W wyniku zachodzenia tego zjawiska powstaje siła kulombowska, przywracająca równowagę elektryczną w nanocząstce metalicznej. Przemienne zmiany ładunków na powierzchni cząstki skutecznie tworzą dipol emitujący fale elektromagnetyczne. Parametry takie jak skład, rozmiar, kształt nanocząstek metalicznych wpływają w dużym stopniu na właściwości plazmonowe nanocząstek metalicznych. Dzięki temu zjawisku, metale szlachetne osadzone na matrycy półprzewodnika wyłapują elektrony, a tym samym hamują proces rekombinacji par elektron-dziura, co wiąże się ze zwiększeniem wydajności reakcji. Mechanizmu wzbudzenia fotokatalizatorów szerokopasmowych ($E_g > 3$ eV) modyfikowanych nanocząstkami metali szlachetnych pod wpływem promieniowania widzialnego zachodzi w następujący sposób (i) w pierwszym etapie fotony zostają zaabsorbowane przez nanocząstki metali szlachetnych na skutek wzbudzenia LSPR, (ii) następnie elektron przenoszony jest z cząstki metalu do pasma przewodnictwa fotokatalizatora (iii) dalej elektron bierze udział w reakcjach utlenienia na powierzchni fotokatalizatora prowadząc do powstawania rodników O_2^- , które utleniają związki organiczne. Natomiast pod wpływem wzbudzenia promieniowaniem z zakresu UV-Vis osadzone na powierzchni fotokatalizatora nanocząstki metali szlachetnych tworzą miejsce pułapkowania elektronów, co ułatwia proces separacji fotogenerowanych par elektron-dziura.

Struktury Janus typu metal półprzewodnik najczęściej oparte są na połączeniu metali takich jak Au i Ag z półprzewodnikiem szerokopasmowym (TiO_2 , ZnO , SnO_2) lub wąskopasmowym (Cu_2O , CeO_2). W Tabeli 1 przedstawiono metody otrzymywania, rodzaj i skład struktury, a także zastosowania wybranych cząstek Janus typu metal-półprzewodnik. Struktury te charakteryzują się najczęściej morfologią typu bałwan, piramidy oraz Ufo. Kontrolując odpowiednio warunki syntezy (czas, temperatura, pH, ciśnienie, rodzaj prekursorów i surfaktantów itp.) możemy otrzymać cząstki Janus

o różnych kształtach i wielkości kilku nanometrów. Jednym z wyzwań naukowych jest zrozumienie w jaki sposób skład oraz struktura cząstek Janus wpływa na efektywność reakcji fotokatalitycznych w zakresie promieniowania widzialnego. Badania literaturowe wykazują, że efektywność cząstek Janus (typu metal-półprzewodnik) w reakcjach fotokatalitycznych może zależeć m.in. od składu (rodzaju metali oraz półprzewodników), wielkości oraz kształtu struktur. Ponadto, w literaturze można wyróżnić kilka mechanizmów wzbudzenia tego typu materiałów i zależą one m.in. od rodzaju półprzewodnika, a dokładniej od szerokości przerwy energetycznej (E_g) oraz od położenia pasma walencyjnego i przewodnictwa, a także od rodzaju stosowanego promieniowania (UV-Vis, widzialne) [16].

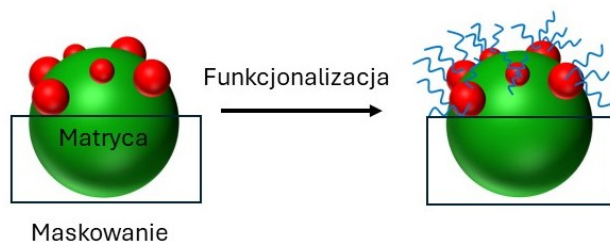
1.1. METODY OTRZYMYWANIA

Jednym z wyzwań naukowych jest zrozumienie w jaki sposób można kontrolować rozmiar oraz morfologię cząstek Janus, żeby w jak najszerszym stopniu wykorzystać potencjał tych unikatowych materiałów. Cząstki Janus o składzie metal-półprzewodnik najczęściej otrzymuje się z wykorzystaniem metody maskowania, emulsji Pickeringa, metody kropelkowej z wykorzystaniem mikroprzepływu oraz poprzez samoorganizację składników z wykorzystaniem kopolimerów.

1.1.1. Maskowanie

Jedną z najpowszechniej stosowanych metod otrzymywania cząstek Janus jest metoda maskowania. Generalnie metoda polega na zmianie symetrii cząstki poprzez czasowe ekranowanie jednej półkuli cząstki, a następnie modyfikację powierzchni niezabezpieczonej strony (Rys.1). Maskowanie przeprowadza się na powierzchni cząstek otrzymanych we wcześniejszym etapie syntezy za pomocą np. metody hydrotermalnej (krystalizacja w podwyższonej temperaturze oraz ciśnieniu w roztworze wodnym) lub solwotermalnej (krystalizacja w podwyższonej temperaturze oraz ciśnieniu w roztworze organicznym). Pierwszy etap maskowania polega na unieruchomieniu cząstek na granicy faz (z wykorzystaniem odwracalnych środków fizycznych lub chemicznych, takich jak mieszanina wody i wosku, które w wysokiej temperaturze stanowią ciekłą mieszaninę, a po obniżeniu temperatury wosk

twardniej, unieruchamiając cząstki na granicy międzyfazowej) lub osadzenie cząstek na powierzchni stałej. W kolejnym etapie następuje modyfikacja powierzchniowa niezabezpieczonej strony, czyli tej, która jest ekspozycja na działanie rozpuszczalnika (np. wody) – w tym celu przeprowadza się na przykład depozycję metalu lub stosuje się funkcjonalizację za pomocą prekursorów rozpuszczalnych w danej fazie ciekłej. Po tym etapie, tak zmodyfikowane cząstki usuwane są z powierzchni. Po odseparowaniu cząstek, opcjonalnie można dodatkowo zmodyfikować zamaskowane miejsce. Czyli krótko podsumowując, cząstki unieruchamia się, a następnie jedna z ich stron (ta niezabezpieczona) poddawana jest procesowi modyfikacji. Jest to jedna z najprostszych metod syntezy nanomateriałów o asymetrycznej morfologii. Jednym z ograniczeń tej metody jest wydajność syntezy (a tym samym zwiększenie skali procesu), ponieważ tak naprawdę modyfikacji poddaje się jedną warstwę cząstek Janus (monowarstwę). Do zalet metody niewątpliwie należy możliwość modyfikacji powierzchni szerokim spektrum grup funkcyjnych (np. $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) [17,18].



Rysunek 1. Schemat syntezy cząstek Janus typu metal-półprzewodnik metodą maskowania

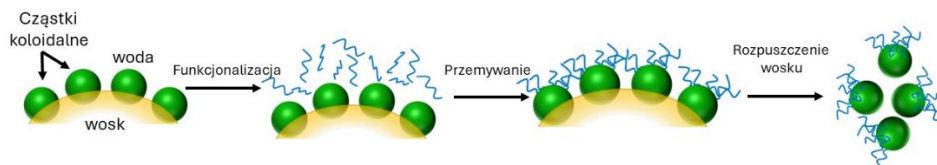
Figure 1. Scheme of the synthesis of Janus particles type of metal-semiconductor particles using the masking method

1.1.2. Emulsja Pickeringa

Emulsje są to dwufazowe układy dyspersyjne dwóch niemieszających się cieczy, termodynamicznie niestabilne, w których jedna z faz jest rozproszona w drugiej w postaci kropeł. Emulsja Pickeringa jest to rodzaj emulsji, który jest dodatkowo stabilizowany cząstkami stałymi zgromadzonymi na powierzchni kropeł. Emulsja Pickeringa jest w pewnym stopniu rozszerzeniem metody maskowania. Modyfikacja ta polega na przeniesieniu całego układu syntezy do fazy roztworu (układ ciecz-ciecz) [19] (Rys.2). Dzięki takiemu rozwiązaniu zyskujemy większą wydajność syntezy cząstek Janus. Proces syntezy może dodatkowo być wspomagany ultradźwiękami celem wytworzenia monodispersyjnych cząstek, zwiększenia stabilności układu oraz zmniejszenia nakładu energii do wytworzenia emulsji.

Wyjaśniając na przykładzie układu stopiony wosk-woda, w podwyższonej temperaturze reakcji następuje topnienie wosku, a niezmodyfikowane cząstki absorbują na powierzchni międzyfazowej. W kolejnym etapie obniżana jest tempe-

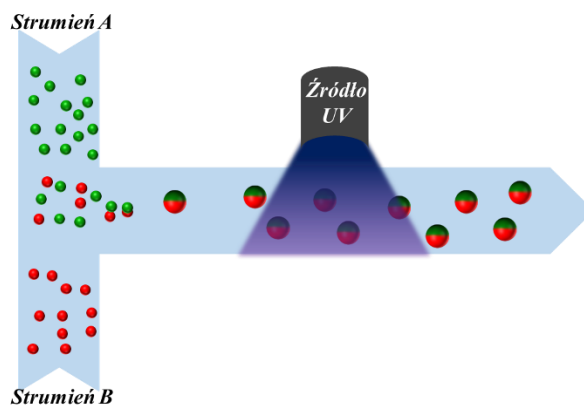
temperatura reakcji co prowadzi do zestalenia fazy wosku. Powierzchnie cząstek, które nie są unieruchomione w wosku mogą być poddawane kolejnym procesom modyfikacji. Morfologia cząstek Janus w tej metodzie może być kontrolowana poprzez zmianę kąta zwilżania cząstek, np. poprzez dodatki środków powierzchniowo czynnych [20].



Rysunek 2. Schemat syntezy cząstek Janus typu metal-półprzewodnik z wykorzystaniem emulsji Pickeringa
Figure 2. Scheme of the synthesis of Janus particles type of metal-semiconductor particles using Pickering emulsion

1.1.3. Metoda kropelkowa z zastosowaniem mikroprzepływu

Metoda kropelkowa z zastosowaniem mikroprzepływu, pozwala na precyzyjne kontrolowanie morfologii oraz funkcjonalności syntezowanych cząstek Janus. Technika ta polega na emulgowaniu cieczy w ciągłym strumieniu, a następnie generowaniu w kanałach mikroprzepływowych monodispersyjnych kropeł dwóch niemieszających się polimerów (Rys.3). Jako rozpuszczalniki wykorzystuje się przeważnie wodę, silikony i rozpuszczalniki fluorowane. Dzięki kontrolowaniu przepływu płynów, następuje rozdzielanie kropeł dwóch faz, które następnie są polimeryzowane lub sieciowane za pomocą promieniowania UV [17,21,22].

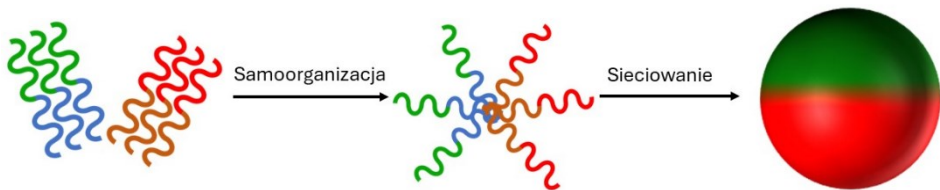


Rysunek 3. Schemat syntezy cząstek Janus typu metal-półprzewodnik z zastosowaniem metody mikroprzepływu

Figure 3. Scheme of the synthesis of Janus particles type of metal-semiconductor particles using the microflow method

1.1.4. Samoorganizacja składników z wykorzystaniem kopolimerów

Kopolimery to rodzaj polimerów których łańcuchy zawierają dwa lub więcej rodzajów merów. Metoda samoorganizacji składników polega na wykorzystaniu w syntezie kopolimerów blokowych. Poprzez dobór odpowiednich kopolimerów, a konkretniej stopnia ich usieciowania oraz mas cząsteczkowych, a także warunków reakcji (temperatura, pH), możemy doskonale kontrolować morfologię otrzymywanych struktur cząstek Janus [23]. Pierwszy etap syntezy obejmuje syntezę kopolimeru w rozpuszczalniku (np. wodzie). W kolejnej części następuje zamiana rozpuszczalnika oraz proces samoorganizacji. Wyjaśniając na przykładzie łączenia kopolimerów diblokowych typu AB i BC, w których segmenty B są nierozpuszczalne w danym rozpuszczalniku i tworzą rdzeń micelalny (Rys.4). Drugą strategią jest łączenie kopolimerów diblokowych AB i CD, gdzie segmenty B i C posiadają oddziaływanie prowadzące do wymuszonego współsprzęgania dwóch polimerów [22].



Rysunek 4. Schemat syntezy cząstek Janus typu metal-półprzewodnik z wykorzystaniem kopolimerów
Figure 4. Scheme of the synthesis of Janus particles type of metal-semiconductor particles using copolymers

1.2. WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE

Unikalne właściwości fizyko-chemiczne oraz szeroka możliwość łączenia różnych metali z półprzewodnikami w celu otrzymania cząstek Janus umożliwia zastosowanie tych materiałów w różnych dziedzinach życia, a przede wszystkim w ochronie środowiska. Przykładowo, cząstki Janus typu Au-TiO₂ [24], Au-CeO₂ [25], Ag-SnO₂ [10] o strukturze bałwanów, znajdują zastosowanie w procesach degradacji zanieczyszczeń takich jak barwniki oraz farmaceutyki w wodzie. Wykorzystanie cząstek Janus zawierających w swoim składzie metale szlachetne przyczynia się do zwiększenia wydajności reakcji fotokatalitycznych. Jest to przede wszystkim związane z powierzchniowym rezonansem plazmonowym, dzięki któremu obserwujemy zwiększenie absorpcji promieniowania oraz efektywniejszą separację par ładunków elektron-dziura. Do generowania fotoprądu (energii elektrycznej, powstałej w wyniku efektów fotowoltaicznych) można wykorzystać cząstki Au-Cu₂O o hybrydowej strukturze, które zostały ukształtowane z wykorzystaniem emulsji Pickeringa [26]. Co ciekawe, również podstawowe metody syntezy nanomateriałów, takie jak synteza zol-żel oraz solwotermalna pozwalają na trzymanie struktur Janus Au-TiO₂ w kształcie bałwanów, oraz Au-ZnO w kształcie

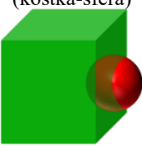
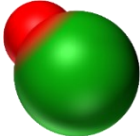
piramidy, które z powodzeniem zostały wykorzystane do degradacji barwników [24,27]. Innym przykładem zastosowania cząstek Janus o składzie metal-półprzewodnik jest fotogenerowanie amoniaku z azotu w obecności struktur Au-SiO₂ o morfologii przypominającej UFO [28].

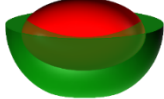
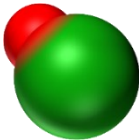

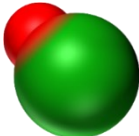

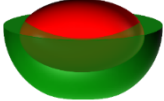
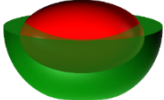
Fu i inni wykazali, że nanocząstki TiO₂ i nanocząstki kompozytowe Au-TiO₂ wykazują aktywność fotokatalityczną w procesie degradacji błękitu metylenowego około 37% i 42% pod wpływem promieniowania UV. Natomiast w przypadku cząstek o strukturze Janus Au-TiO₂ zaobserwowano 48% degradacji [24]. Jia i in. badali aktywność fotokatalityczną nanomateriałów w procesie generowania amoniaku pod wpływem promieniowania widzialnego. Zaobserwowali, że szybkość wytwarzania NH₃ w obecności nanostruktur Janus typu Au/CeO₂ wynosi 52,7 μmol h⁻¹g⁻¹ i była to wartość około 5,3 razy wyższa niż w przypadku struktury rdzeń/otoczka Au/CeO₂ [28].

Podsumowując, cząstki Janus składające się z metali szlachetnych oraz matrycy półprzewodnika, z powodzeniem mogą być zastosowane do rozszerzenia spektrum absorpcji w zakresie promieniowania widzialnego oraz podwyższenia aktywności półprzewodników w reakcjach fotokatalitycznych. Poprzez wykorzystanie unikatowych właściwości cząstek Janus możemy rozszerzyć możliwości aplikacyjne procesu fotokatalizy w ochronie środowiska (degradacja zanieczyszczeń, generowanie wodoru) poprzez wykorzystanie światła słonecznego lub zastosowanie źródła światła o mniejszym natężeniu promieniowania.

Tabela 1. Metody otrzymywania, rodzaj i skład struktury, a także zastosowania cząstek Janus typu metal-półprzewodnik

Table 1. Preparation methods, type and composition of the structure, as well as applications of metal-semiconductor Janus particles

Skład	Struktura	Metoda otrzymywania	Zastosowanie	Lit.
Au-Cu ₂ O	<p>Hybrydowa nanostruktura (kostka-sfera)</p> 	Emulsja Pickeringa	Generowanie fotoprądu, w perspektywie reakcji fotokatalitycznych	[26]
Au-TiO ₂	<p>Bałwan</p> 	Zol-żel	Fotokatalityczny rozkład barwników	[24]

Co-CoP	Hantel - UFO 	Reakcja gaz-ciało stałe w warunkach próżni	Elektrokatalityczne generowanie wodoru	[29]
Au-CeO ₂	Bałwan 	Emulsja Pickeringa	Fotokatalityczny rozkład barwników	[25]
Au-ZnO	Piramida 	Synteza solwotermalna	Fotokatalityczny rozkład barwników	[27]
Ag-SnO ₂	Bałwan 	Synteza z wykorzystaniem bakterii	Fotokatalityczny rozkład farmaceutyków	[10]
Au-ZnO	Piramida 	Zarodkowanie na matrycy oraz wzrost	Fotokatalityczny rozkład barwników	[30]
Au-CeO ₂	Hantel - UFO 	Zarodkowanie na matrycy oraz wzrost	Fotogenerowanie amoniaku z azotu	[28]
Au-SiO ₂	Hantel - UFO 	Zarodkowanie na matrycy oraz wzrost	Brak danych, matryca do syntezy innych perowskitów	[28]

2. PÓLPRZEWODNIK-PÓLPRZEWODNIK

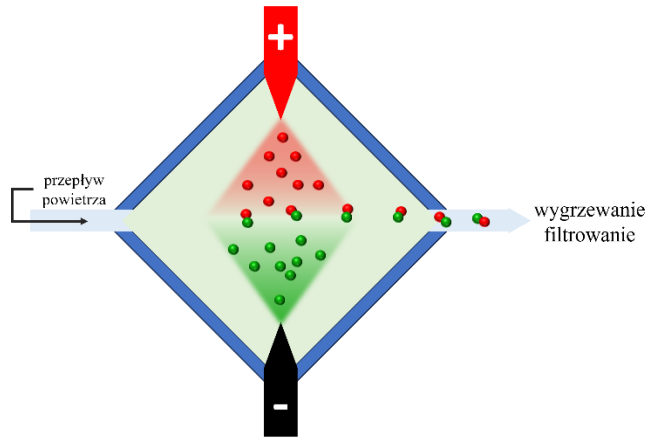
Nanocząstki typu Janus w układzie półprzewodnik-półprzewodnik, składają się z półprzewodników posiadających różne pasma wzbronione, ale z nakładającymi się pasmami przewodnictwa lub walencyjnymi. Są one szeroko stosowane w reakcjach fotokatalitycznych. Ich konstrukcja umożliwia półprzewodnikowi o mniejszej przerwie energetycznej absorpcję promieniowania i przekazywanie nośników ładunku (fotogenerowanych elektronów oraz dziur) do drugiego półprzewodnika. Produkcja nanocząstek typu Janus rodzaju półprzewodnik-półprzewodnik jest bardziej ekonomiczna niż w przypadku metal-półprzewodnik.

2.1. METODY OTRZYMYWANIA

Wśród metod otrzymywania nanocząstek typu Janus rodzaju półprzewodnik-półprzewodnik wyróżnia się przede wszystkim maskowanie, emulsję Pickeringa, metodę kropelkową z zastosowaniem mikroprzepływu oraz samoorganizację składników (opisane w rozdziale 1). Ponadto skuteczne w uzyskaniu tych struktur są metody takie jak: współelektrorozpylanie czy wymiana jonowa, ale naukowcy opracowują również bardziej autorskie metody syntez jak na przykład synteza oparta na płomieniu. Wspomniane metody zostały opisane poniżej.

2.1.1. Współelektrorozpylanie (ang. *co-electrospraying*)

Elektrorozpylanie stanowi prostą i jednocześnie wszechstronną technikę, pozwalającą na otrzymywanie cząstek o różnym składzie chemicznym i strukturze. Technika ta bazuje na odparowywaniu z roztworów bazowych rozpuszczalników i żelowaniu prekursorów, które podlegają następnie elektrorozpyłaniu (Rys.5). Główną rolę w prawidłowym przebiegu tego procesu mają odpowiednie napięcie oraz zjawiska elektrohydrodynamiczne, które regulują cały proces [31]. Rozmiary cząstek, uzyskiwanych za pomocą tej techniki, zazwyczaj mieszczą się w przedziale od kilkudziesięciu nanometrów do kilku mikrometrów i najczęściej posiadają kształty: kuli, misy oraz elipsoidy. W celu otrzymania nanocząstek typu Janus o kształtach kulistych bądź przypominających kapsułki, bałwany czy misy, stosuje się współelektrorozpylanie, w którym dwa oddzielne roztwory prekursorów (prekursory rozpuszczone są w rozpuszczalnikach takich jak np. butanol, butanol z kwasem octowym czy butanol z DMF) są elektrorozpylane obok siebie lub naprzeciw siebie na skutek działania napięciem (dodatnim lub ujemnym) na każdy z roztworów, tworząc nano- lub mikro- kropelki po zetknięciu się cieczy ze sobą - przeciwnie naładowane kropelki przyciągają się do siebie i zderzają, koagulując następnie w pojedyncze cząstki typu Janus, przy jednoczesnym odparowaniu rozpuszczalnika. Tym samym utworzone zostają cząstki o złożonych składach chemicznych [32,33].

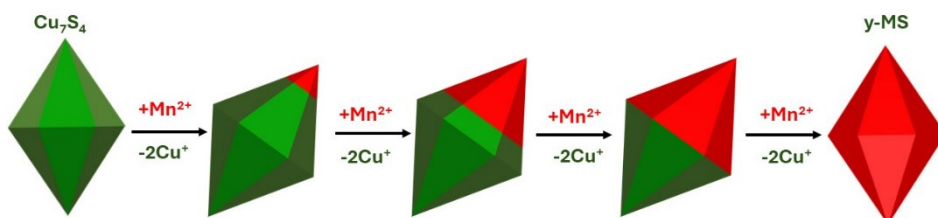


Rysunek 5. Schemat syntezy cząstek Janus typu półprzewodnik-półprzewodnik z wykorzystaniem metody współelektrozpylania

Figure 5. Scheme of the synthesis of Janus particles type of semiconductor-semiconductor particles using co-electrospraying method

2.1.2. Wymiana jonowa

Metoda wymiany jonowej, poprzez selektywną koordynację jonów w roztworze, pozwala z wysoką precyzją otrzymać nanocząstki typu półprzewodnik-półprzewodnik (Rys.6). Technika ta pozwala zachować morfologię początkowej matrycy nanokryształów oraz stechiometrycznie kontrolować stopień reakcji, co nie jest proste w przypadku zastosowania konwencjonalnych metod syntezy [34]. Proces ten składa się z dwóch etapów: pierwszy polega na przygotowaniu nanocząstek macierzystych (na przykład tradycyjną metodą hydrotermalną lub solwotermalną), które następnie poddaje się drugiemu etapowi - wymianie jonowej. W przypadku nanocząstek typu Janus zwykle jest to częściowa wymiana jonów – w przypadku zastosowania jako początkowej matrycy Cu_7S_4 , część miedzi wymienia się na mangan (poprzez zastosowanie $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ jako prekursora kationów manganu) dzięki czemu powstaje struktura typu półprzewodnik-półprzewodnik: $\text{Cu}_7\text{S}_4\text{-MnS}$ o kształcie sześciokątno-bipiramidalnym [35]. Metoda ta wymaga ścisłej kontroli warunków syntezy takich jak na przykład temperatura, czas reakcji, brak dostępu powietrza i wysoka próżnia, dlatego zwykle reakcja prowadzona jest w linii Schlenka (linii próżniowej), która pozwala na uzyskanie i utrzymanie istotnych parametrów [35].



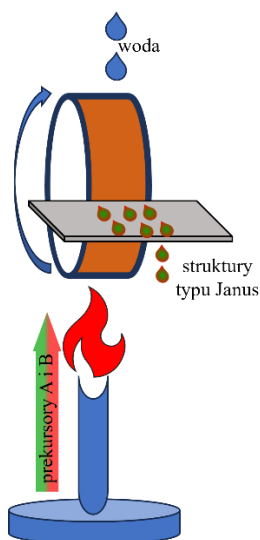
Rysunek 6. Schemat syntezy cząstek Janus typu półprzewodnik-półprzewodnik z wykorzystaniem metody wymiany jonowej

Figure 6. Scheme of the synthesis of Janus particles type of semiconductor-semiconductor particles using ion exchange method

2.1.3. Synteza oparta na płomieniu (ang. *flame synthetic approach*)

Aby otrzymać nanocząstki typu Janus o określonej morfologii i składzie, naukowcy proponują również mniej tradycyjne procesy, ukierunkowane na otrzymywanie danych nanostruktur. Jednym z przykładów jest metoda zastosowana przez badaczy z Chin polegająca na wykorzystaniu płomienia do uformowania nanocząstek składających się z $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ i SiO_2 .

Prekursor SiO_2 (ortokrzemian tetraetylu - TEOS) oraz prekursor Fe_2O_3 (triacetyloacetonian żelaza - $\text{Fe}(\text{acac})_3$) tworzą stałą mieszaninę po zetknięciu z płomieniem. Zachodzi wówczas momentalne odparowywanie i spalanie rozpuszczalnika organicznego (metanolu). Wraz ze wzrostem temperatury, prekursory zaczynają ulegać pirolizie, a następnie (gdy temperatura osiągnie około 1100°C), powstałe SiO_2 i $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ulegają rozdzielaniu faz, co prowadzi do powstania cząstek typu Janus o kształcie przypominającym lekko spłaszczoną kulę. Reakcja zostaje przerwana przez zetknięcie powstałych nanostruktur z cienką warstwą wody, a następnie nanocząstki są oddzielane od wody przez zastosowanie magnezu (Rys.7) [36].



Rysunek 7. Schemat syntezy cząstek Janus typu półprzewodnik-półprzewodnik z wykorzystaniem metody opartej na syntezie płomieniowej


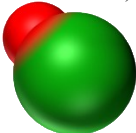
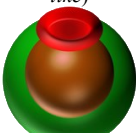
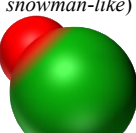
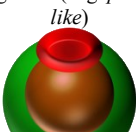
Figure 7. Scheme of the synthesis of Janus particles type of semiconductor-semiconductor particles using flame synthetic approach

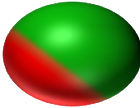
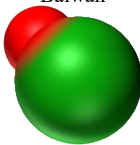
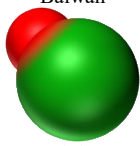



2.2. WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE

Nanocząstki typu Janus składające się z dwóch różnych półprzewodników znalazły szerokie zastosowanie w dziedzinach takich jak fotokataliza, diagnostyka medyczna czy jako nanosilniki. Przykładowo, nanocząstki $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ o strukturze sferycznej z powrotem stosować można do samooczyszczania tkanin pod wpływem promieniowania z zakresu światła UV [37]. Z kolei nanocząstki $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ o kształcie bałwanka sprawdzają się w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru pod wpływem naświetlania symulowanym światłem słonecznym [32]. Do produkcji wodoru zastosować można również nanocząstki $\gamma\text{MnS/Cu}_7\text{S}_4$ o kształcie sześciokątno-bipiramidalnych kryształów, które wykazują fotokatalityczne właściwości zarówno pod wpływem promieniowania ultrafioletowego jak i widzialnego [35]. Nanocząstki $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ przypominające morfologią pustą miskę, zastosowano w fotokatalitycznej degradacji rodaminy B pod wpływem promieniowania widzialnego [38]. Inne przewidywane zastosowania nanocząstek typu Janus zawierające dwa półprzewodniki to medyczna diagnostyka i terapia (w przypadku $\text{CdS-Au}_2\text{S-Au}$ o kształcie satelit [39]) czy też diagnostyka kliniczna i obrazowanie (w przypadku $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ o kształcie spłaszczonej kuli [36]). W Tabeli 2 podsumowano metody otrzymywania oraz zastosowania nanocząstek typu Janus zawierających dwa półprzewodniki.

Tabela 2. Przykłady nanocząstek typu Janus półprzewodnik-półprzewodnik wraz z metodą ich otrzymania i zastosowaniem

Table 2. Examples of semiconductor-semiconductor Janus nanoparticles along with the method of their preparation and application

Skład	Struktura	Metoda otrzymania	Zastosowanie	Lit.
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	Sferyczna 	Emulsja Pickeringa	Degradacja zielonego barwnika Solophenyl i samoczyszczenie tkaniny pod wpływem promieniowania z zakresu światła UV	[37]
$\text{TiO}_2\text{-CdS}$	Podobna do bałwana (ang. <i>snowman-like</i>) 	Współelektrozpylanie	Generowanie wodoru pod wpływem naświetlania symulowanym światłem słonecznym	[32]
$\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	Podobna do bałwana (ang. <i>snowman-like</i>) 	Współelektrozpylanie	Generowanie wodoru pod wpływem naświetlania symulowanym światłem słonecznym	[32]
$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	Podobna do garnka (ang. <i>pot-like</i>) 	Współelektrozpylanie	Fotokatalityczna degradacja rodaminy B pod wpływem promieniowania widzialnego Inne proponowane zastosowania: Nośnik leków, mikroślilniki, mikropojemniki, mikroreaktory, sensory	[38]
	Pusta miska (ang. <i>hollow bowls</i>) 			

$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	Splaszczona kulista 	Synteza oparta na płomieniu	Proponowane zastosowania: magnetyczne nośniki danych, diagnostyka kliniczna, obrazowanie, detekcja i separacja.	[36]
$\text{Ag}_2\text{O-Ag}_2\text{CO}_3$	Bałwan 	Wymiana jonowa połączona z metodą transformacji fazowej in situ	Degradacja rodaminy B i 4-chlorofenolu pod wpływem promieniowania widzialnego	[40]
$\text{Ag}_2\text{S@Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	Bałwan 	Wymiana jonowa	Brak danych	[41]
$\gamma\text{MnS/Cu}_7\text{S}_4$	Sześciokątno-bipiramidalna 	Wymiana jonowa	Fotokatalityczne generowanie wodoru pod wpływem promieniowania UV-VIS oraz promieniowania widzialnego	[35]
$\text{Cu}_{2-x}\text{S/Ag}_2\text{S}$	Sześciokątna płytka 	Wymiana jonowa	Brak danych	[42]
$\text{CdS-Au}_2\text{S-Au}$	Satelite 	Wymiana jonowa	Proponowane zastosowania: fotokataliza heterogeniczna oraz wielofunkcyjna teranostyka (medyczna diagnostyka i terapia)	[39]

3. METAL – METAL

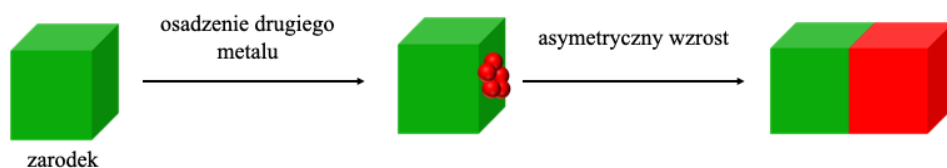
3.1. METODY OTRZYMYWANIA

Wyróżniamy trzy główne drogi chemiczne wytwarzania cząstek typu Janus bimetalicznych o asymetrycznej budowie: metoda wzrostu nasion, metoda współredukcji oraz dimeryzacja.

3.1.1. Metoda wzrostu nasion

Metoda wzrostu nasion z *ang. seed-mediated growth* jest niewątpliwie najskuteczniejszą i najpowszechniejszą procedurą wytwarzania nanocząstek bimetalicznych typu Janus o kontrolowanym składzie, rozmiarze, kształcie i strukturze. Proces otrzymywania składa się najczęściej z dwóch etapów: a) syntezy

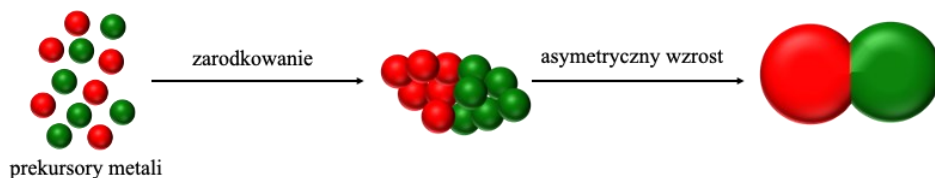
zarodków jednego metalu o dobrze określonej strukturze i kształcie, oraz b) heterogenicznym zarodkowaniu i wzroście drugiego metalu w określonym miejscu (Rys.8). Kluczem do powstania określonych struktur cząstek typu Janus jest kontrola parametrów eksperymentalnych tj.: kinetyka redukcji oraz rodzaje środków sieciujących (środki powierzchniowo czynne, polimery, dendrymery, cyklodekstryny, polisacharydy) [43].



Rysunek 8. Schemat wytwarzania cząstki bimetalicznej typu Janus metodą wzrostu nasion
Figure 8. Scheme of preparation a Janus-type bimetallic particle using the seed growth method

3.1.2. Metoda współredukcji

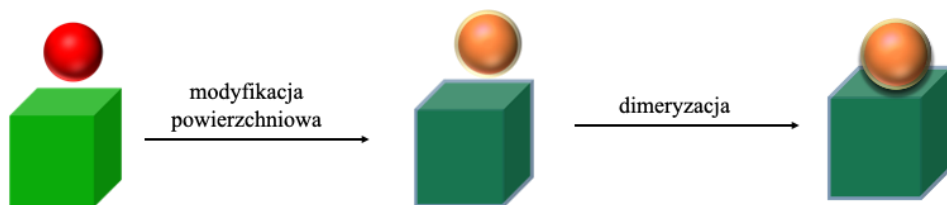
Metoda współredukcji z *ang. co-reduction* polega na jednoczesnej redukcji prekursorów dwóch różnych metali, zarodkowaniu i wzroście w wyniku czego tworzy się cząstka bimetaliczna typu Janus (Rys.9). Metoda ta jednak nie zawsze gwarantuje utworzenie się cząstek bimetalicznych o strukturze typu Janus. Przy wyborze rodzaju metalu należy wziąć pod uwagę potencjały redukcyjne dwóch metali. Powinny być dobrze dobrane, ponieważ prekursor metalu o bardziej dodatnim potencjale redukcyjnym będzie redukowany szybciej niż prekursor o niższym potencjale redukcyjnym. Kolejnym parametrem mającym wpływ na strukturę jest rodzaj prekursora metalu. Jeśli prekursory mają podobny promień atomowy, strukturę kryształów i elektroujemność wówczas może dojść do wytworzenia się cząstki bimetalicznej o strukturze stopowej. Trzecim aspektem jest samozarodkowanie spowodowane zarodkowaniem i samodzielnym wzrostem każdego metalu podczas procesu redukcji. Samozarodkowanie doprowadzi do wytworzenia dwóch oddzielonych od siebie nanocząstek monometalicznych a nie nanocząstek bimetalicznych – szczególnie w przypadku metali o znacznie dużym niedopasowaniu stałej sieciowej. W literaturze serię bimetalicznych cząstek typu Janus otrzymano metodą współredukcji za pomocą litografii kopolimerów blokowych z sondą skanującą. Technika ta może zapewnić, że różne typy prekursorów metali zostaną jednocześnie zredukowane, aby unikać tworzenia się ich monometalicznych odpowiedników [43].



Rysunek 9. Schemat wytwarzania cząstki bimetalicznej typu Janus metodą współredukcji
 Figure 9. Scheme of preparation a Janus-type bimetallic particle by co-reduction method

3.1.3 Metoda dimeryzacji

Kolejną metodą wytwarzania nanocząstek bimetalicznych typu Janus jest dimeryzacja dwóch różnych metali (Rys.10). Gilrou i in. dowiedli, że wypadkowa siła odpychania pomiędzy cząstkami koloidalnymi odpowiada za ich stabilną dyspersję w fazie roztwory [44]. Zmiany pH, stałej dielektrycznej i siły jonowej a także ładunki powierzchniowe cząstek mogą osłabić siłę odpychania lub nawet przekształcić ją w przyciągającą, powodując agregacje cząstek. Poprzez uważne kontrolowanie procesu agregacji można otrzymać produkty dimeryczne złożone z dwóch przylegających do siebie cząstek. Początkowo metodę tę stosowania do otrzymywania dimerów zbudowanych z tych samych nanocząstek metali tzw. homodimery. W celu wytworzenia cząstek bimetalicznych należy zmodyfikować odpowiednio różnymi cząstkami ich monometaliczne odpowiedniki. W efekcie połączenia, każdy rodzaj nanocząstek będzie zmuszony do dimeryzacji ze względu na oddziaływania elektrostatyczne między nimi [43]. Gschneidner i in. [45] modyfikowali nanorurki Pd dodatnio naładowanymi cząstkami bromku cetylotrimetyloamoniowego podczas gdy nanocząstki Au lub Ag powlecano ujemnie naładowanymi cząsteczkami 2-merkptoetasulfonianem sodu. Po zmieszaniu otrzymano bimetaliczne nanocząstki typu Janus Pd-Au lub Pd-Ag.

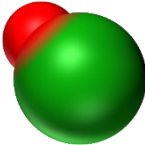
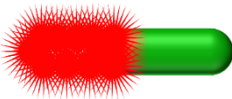
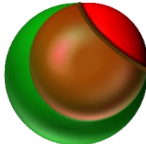


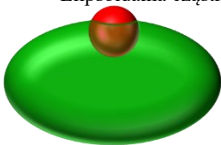

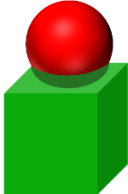




Rysunek 10. Schemat wytwarzania cząstki bimetalicznej typu Janus metodą dimeryzacji
 Figure 10. Scheme of preparation a Janus-type bimetallic particle by dimerization

3.2. WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE

Powszechnie wiadomo, że struktura i skład nanocząstek determinuje ich właściwości. Nanocząstki typu Janus metal-metal zbudowane są najczęściej z metali szlachetnych ze względu na ich zdolność współdziałania ze światłem. Dzięki właściwościom optycznym znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach nauki między innymi chemii, fizyki oraz medycynie. Z uwagi na asymetryczną budowę cząstki typu Janus intrygującym zastosowaniem jest wykorzystanie ich jak mikro/nanomotory, które mogą usprawnić: procesy katalityczne, transport leków, czy służyć jako sensory. Mechanizmem napędowym mikro/nanomotorów jest zewnętrzne źródła energii, takie jak światło, pole elektryczne, fale akustyczne, pole magnetyczne oraz otaczające chemiczne paliwo. W Tabeli 3 przedstawiono przykłady nanocząstek typu Janus metal-metal wraz z metodą ich otrzymywania i zastosowaniem.

Tabela 3. Przykłady nanocząstek typu Janus metal-metal wraz z metodą ich otrzymywania i zastosowaniem
Table 3. Examples of metal-metal Janus nanoparticles along with the method of their preparation and application

Skład	Struktura	Metoda otrzymywania	Zastosowanie	Lit.
Au-Ag	Bałwan	Chemiczna redukcja	Sensor do wykrywania ochratoksyny A	[46]
				
Au-Pt	Szczotka	Chemiczna redukcja (i) etap zarodkownia, (ii) etap wzrostu	Nanomotor do celów diagnostycznych	[47]
				
Mg/Pt	Sfera	Maskowanie	Nanomotor	[48]
				

Au/Pt	Elipsoidalna cząstka 	Chemiczna redukcja	nanomotor	[49]
Au/Pd		Chemiczna redukcja	Obrazowanie fotoakustyczne	[50]
Ag/Pd, Au/Pd, Ag/Au		Dimeryzacja	-	[51]
Pd/Ag		metoda wzrostu nasion	-	[52]
Ad/Ag		metoda wzrostu nasion	-	[53]
Au/Cu		metoda wzrostu nasion	-	[54]
Pt/Au		metoda wzrostu nasion	nanomotor	[55]

UWAGI KOŃCOWE

Reasumując, badania dotyczące cząstek Janus cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na ich interesujące właściwości wynikające z ich asymetrycznych struktur, które mogą integrować różne właściwości funkcjonalne i jednocześnie pełnić bardziej funkcje synergiczne. Połączenie kilku różnych właściwości w jednej cząstce pozwala na bardzo szerokie spektrum zastosowań. Wyzwania związane z tego typu materiałami dotyczą przede wszystkim opracowania metody o wysokiej wydajności celem przejścia na większą skalę produkcji. Ponadto istotnym punktem jest precyzyjne kontrolowanie metod syntezy celem dostosowania składu oraz rozmieszczenia poszczególnych komponentów w jednej strukturze.

Cząstki Janus znalazły zastosowanie w procesach fotokatalizy, bioobrazowaniu, terapii nowotworowej, nośnikach leków [14]. W szczególności mikro/nanosilniki są szeroko badane pod kątem skutecznej diagnostyki i terapii nowotworowej o czym świadczą przełomowe osiągnięcia w tej dziedzinie. Jednakże w przypadku ukierunkowanego dostarczania leków na określony nowotwór badania są ograniczone na poziomie komórkowym i w badaniach *in vivo*. Z punktu widzenia klinicznego nadal wyzwaniem jest połączenie zatwierdzonych środków tj. fosfolipidy, albumina i PEG w celu przygotowania biokompatybilnych mikro/nanonmotorów.

PODZIĘKOWANIA

This research was financially supported by National Science Centre, Poland (Grant No. 2022/06/X/ST4/00176).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A. Walther, A.H.E. Müller, *Soft Matter*, 2008, **4**, 663.
- [2] A.M. Percebom, L.H.M. Costa, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2019, **269**, 256.
- [3] P.G. De Gennes, *Science* (80-.), 1992, **256**, 495.
- [4] J. Zhu, Y. Lu, Y. Li, J. Jiang, L. Cheng, Z. Liu, L. Guo, Y. Pan, H. Gu, *Nanoscale*, 2013, **6**, 199.
- [5] H. Xie, Z.G. She, S. Wang, G. Sharma, J.W. Smith, *Langmuir*, 2012, **28**, 4459.
- [6] J. Jang, S.H. Song, H. Kim, J. Moon, H. Ahn, K. Il Jo, J. Bang, H. Kim, J. Koo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**, 14786.
- [7] S. Khoee, S. Moayeri, M.A. Charsooghi, *Langmuir*, 2021, **37**, 10668.
- [8] L. Zhou, H. Zhang, H. Bao, Y. Wei, H. Fu, W. Cai, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, **3**, 624.
- [9] L. Wen, R. Xu, C. Cui, W. Tang, Y. Mi, X. Lu, Z. Zeng, S.L. Suib, P.X. Gao, Y. Lei, *Nano Lett.*, 2018, **18**, 4914.
- [10] D. Mohanta, S. Raha, M. Ahmaruzzaman, *Mater. Lett.*, 2018, **230**, 203.
- [11] C.C. Hu, C.Y. Wang, M.C. Tsai, R.L.G. Lecaros, W.S. Hung, H.A. Tsai, K.R. Lee, J.Y. Lai, *Chem. Eng. J.*, 2022, **450**, 138008.
- [12] S. Pradhan, D. Ghosh, S. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2009, **1**, 2060.
- [13] Z.W. Seh, S. Liu, M. Low, S.Y. Zhang, Z. Liu, A. Mlayah, M.Y. Han, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 2310.
- [14] A. Zielińska-Jurek, *J. Nanomater.*, 2014, **2014**, 1.
- [15] K.M. Mayer, J.H. Hafner, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 3828.
- [16] X. Zhang, Q. Fu, H. Duan, J. Song, H. Yang, *ACS Nano*, 2021, **15**, 6147.
- [17] G. Agrawal, R. Agrawal, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2019, **2**, 1738.
- [18] S. Khoee, A. Nouri, *Des. Dev. New Nanocarriers*, 2018, 145.
- [19] C. Kaewsaneha, P. Tangboriboonrat, D. Polpanich, M. Eissa, A. Elaissari, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2013, **439**, 35.

- [20] R.J. Archer, A.J. Parnell, A.I. Campbell, J.R. Howse, S.J. Ebbens, R.J. Archer, J.R. Howse, S.J. Ebbens, A.J. Parnell, A.I. Campbell, *Adv. Sci.*, 2018, **5**, 1700528.
- [21] J. Wang, Y. Li, X. Wang, J. Wang, H. Tian, P. Zhao, Y. Tian, Y. Gu, L. Wang, C. Wang, *Micromachines*, 2017, **8**, 22.
- [22] H. Głowienke, *Nanocząstki Typu Janus w Fotokatalizie Heterog.* Uniw. Gdański Wydz. Chem., 2021,.
- [23] A. Walther, A.H.E. Müller, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 5194.
- [24] X. Fu, J. Liu, H. Yang, J. Sun, X. Li, X. Zhang, Y. Jia, *Mater. Chem. Phys.*, 2011, **130**, 334.
- [25] H. Yu, Y. Jiao, N. Li, J. Pang, W. Li, X. Zhang, X. Li, C. Li, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **427**, 771.
- [26] W. Xu, J. Jia, T. Wang, C. Li, B. He, J. Zong, Y. Wang, H.J. Fan, H. Xu, Y. Feng, H. Chen, *Angew. Chemie*, 2020, **132**, 22430.
- [27] K.X. Yao, X. Liu, L. Zhao, H.C. Zeng, Y. Han, *Nanoscale*, 2011, **3**, 4195.
- [28] H. Jia, M. Zhao, A. Du, Y. Dou, C.Y. Zhang, *Chem. Sci.*, 2022, **13**, 13060.
- [29] Z.H. Xue, H. Su, Q.Y. Yu, B. Zhang, H.H. Wang, X.H. Li, J.S. Chen, *Adv. Energy Mater.*, 2017, **7**, 1602355.
- [30] P. Li, Z. Wei, T. Wu, Q. Peng, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 5660.
- [31] A.M. Gañán-Calvo, J. Dávila, A. Barrero, *J. Aerosol Sci.*, 1997, **28**, 249.
- [32] F. Mou, C. Chen, J. Guan, D.R. Chen, H. Jing, *Nanoscale*, 2013, **5**, 2055.
- [33] J. Hou, Y. Yang, D.G. Yu, Z. Chen, K. Wang, Y. Liu, G.R. Williams, *Chem. Eng. J.*, 2021, **411**, 128474.
- [34] B.J. Beberwyck, Y. Surendranath, A.P. Alivisatos, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 19759.
- [35] Q. Yuan, D. Liu, N. Zhang, W. Ye, H. Ju, L. Shi, R. Long, J. Zhu, Y. Xiong, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2017, **56**, 4206.
- [36] N. Zhao, M. Gao, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 184.
- [37] K. Panwar, M. Jassal, A.K. Agrawal, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 92754.
- [38] F. Mou, L. Xu, H. Ma, J. Guan, D.R. Chen, S. Wang, *Nanoscale*, 2012, **4**, 4650.
- [39] H. Zhu, T. Cai, Y. Yuan, X. Wang, Y. Nagaoka, J. Zhao, Z. Liu, R. Li, O. Chen, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2019, **2**, 6804.
- [40] W.K. Jo, S. Kumar, P. Yadav, S. Tonda, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **445**, 555.
- [41] A. Yadav, B. Follink, A.M. Funston, *Chem. Mater.*, 2022, **34**, 8987.
- [42] T. Kim, J. Park, Y. Hong, A. Oh, H. Baik, K. Lee, *ACS Nano*, 2019, **13**, 11834.
- [43] J. Qiu, Q.N. Nguyen, Z. Lyu, Q. Wang, Y. Xia, *Adv. Mater.*, 2022, **34**, 2102591.
- [44] K.D. Gilroy, Y. Xia, *Chem. – An Asian J.*, 2016, **11**, 2341.
- [45] T.A. Gschneidtnr, Y.A.D. Fernandez, S. Syrenova, F. Westerlund, C. Langhammer, K. Moth-Poulsen, *Langmuir*, 2014, **30**, 3041.
- [46] F. Zheng, W. Ke, L. Shi, H. Liu, Y. Zhao, *Anal. Chem.*, 2019, **91**, 11812.
- [47] Q. Li, L. Liu, H. Huo, L. Su, Y. Wu, H. Lin, X. Ge, J. Mu, X. Zhang, L. Zheng, J. Song, *ACS Nano*, 2022,.
- [48] F. Mou, C. Chen, H. Ma, Y. Yin, Q. Wu, J. Guan, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2013, **52**, 7208.
- [49] A. Chałupniak, E. Morales-Narváez, A. Merkoçi, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2015, **95**, 104.
- [50] J. Ye, Z. Li, Q. Fu, Q. Li, X. Zhang, L. Su, H. Yang, J. Song, *Adv. Funct. Mater.*, 2020, **30**, 2001771.
- [51] Y.A. Diaz Fernandez, T.A. Gschneidtnr, C. Wadell, L.H. Forlander, S. Lara Avila, C. Langhammer, F. Westerlund, K. Moth-Poulsen, *Nanoscale*, 2014, **6**, 14605.
- [52] J. Zeng, C. Zhu, J. Tao, M. Jin, H. Zhang, Z.Y. Li, Y. Zhu, Y. Xia, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2012, **51**, 2354.
- [53] M. Luo, H. Huang, S. Il Choi, C. Zhang, R.R. Da Silva, H.C. Peng, Z.Y. Li, J. Liu, Z. He, Y. Xia, *ACS Nano*, 2015, **9**, 10523.
- [54] Z. Wang, Z. Chen, H. Zhang, Z. Zhang, H. Wu, M. Jin, C. Wu, D. Yang, Y. Yin, *ACS Nano*, 2015, **9**, 3307.
- [55] Z. Zheng, T. Tachikawa, T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 6870.

Praca wpłynęła do Redakcji 29 stycznia 2024 r.