

Spin átmeneti tulajdonságot mutató cellulóz alapú nanokompozit

Nagy Veronika¹, Lionel, Salmon², Molnár Gábor², Csóka Levente¹

¹Nyugat-magyarországi Egyetem, Simonyi Károly Kar, Faalapú Termékek és Technológiák Intézet, 9400 Sopron

²Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS & Université de Toulouse (UPS, INPT), Toulouse, France

Keywords: cellulóz rost, spin crossover nanorészecskék, termofluoreszcencia, termokromizmus

Bevezetés

A papíripari-nanotechnológiai kutatások egyik középponti témája a cellulóz rostok funkcionálizálása. A cellulóz rost és módosulatai, nagyszámú szabad hidroxil- és karboxil csoportjaiknak köszönhetően kémiai módon módosíthatók. Ezáltal ideális alapanyagok lehetnek különféle felületmódosításra irányuló technológiáknak (Cai és mtsai., 2009; Csóka és mtsai., 2012; Diez és mtsai., 2011; Drogat és mtsai., 2011; Pinto és mtsai., 2009; Shin és mtsai., 2007; Shin és mtsai., 2008; Son és mtsai., 2006; Zheng és mtsai., 2006), melyek során például fém komplex nanorészecskékkel funkcionalizált reszponzív (külső gerjesztő tényező hatására optikai választ adó) kompozit állítható elő (Nagy és mtsai., 2014).

A cellulóz fizikai és kémiai tulajdonságait figyelembe véve, megvan benne a lehetőség, hogy új kompozitok alapanyaga legyen (Wertz és mtsai., 2010). Emellett a természetben kialakuló biomakromolekulák növények által legnagyobb mennyiségben előállított fajtája, ezért számos ipari területen felhasználják. A felületén lévő kémiai reakcióképes és nem reakcióképes területek térbeli és szerkezeti szerveződése befolyásolja a funkcionalizáló részecskék nano- és makroszkopikus adszorpció tulajdonságait. Például a rostok külső felületének és lumenjeinek ellenőrzött módosítását hajtották végre polielektrolit és oxid nanorészecskék váltakozó adszorpciójával (Chandak és mtsai., 2011; Lu és mtsai., 2007; Zheng és mtsai., 2006). Nanokompozit előállítására ad újabb lehetőséget a rostok falán lévő rések és a lumenek betöltése funkcionalizáló nanorészecskékkel (Mahouche-

Chergui és mtsai., 2013). A papír és rostipar számára új lehetőségeket biztosíthat az egyedi rostok módosítása, akár a klasszikus tulajdonságok tekintetében (pl.: szilárdság, porozitás, fehérség), vagy az új, „smart” funkciókban, mint az érzékelés, hamisítás elleni védelem vagy antimikrobiális összetevő. Jelen kísérletben a cellulóz hidroxil csoportjai kölcsönhatásba lépnek a vas(II) komplex Spin Crossover (SCO vagy spin átmenetes) nanorészecskékkel. Az így előállított termék különleges, specifikus optikai tulajdonsággal rendelkezik, mely a funkcionalizáló anyag szerkezetének függvénye. A $3d^4 - 3d^7$ átmeneti fémkomplexek Spin Crossover jelensége nagy spin (high spin – HS, paramágneses állapot, spin kvantumszám $S=2$) és kis spin (low spin – LS, diamágneses állapot, spin kvantumszám $S=0$) állapotok között, a molekuláris bistabilitás egyik leglátványosabb példája (Gütlich és mtsai., 1994). Ezt a két spin állapot között végbemenő váltást különböző külső tényezők hozhatják létre (pl.: hőmérséklet, nyomás, fény besugárzás), és jelentős változás következik be az anyag egyes fizikai tulajdonságait tekintve, mint a mágneses, elektromos, mechanikai és optikai viselkedés (Hribernik és mtsai., 2012). Manapság a figyelemre méltó fizikai tulajdonságuk és a potenciális felhasználási lehetőségük miatt nagy figyelmet kaptak a SCO nanorészecskék, más nanoméretű képződmények és azok szintézise (Shepherd és mtsai., 2013). A kompozit nem csak termokrom (hőközlés hatására színváltó) hanem termofluoreszcens (hőmérséklet hatására fluoreszcencia intenzitást váltó) tulajdonsággal is rendelkezhet, ha az SCO rendszerek lumineszcens módosítását hajthatjuk végre, mely során lumineszcens festék molekulák épülnek be az SCO polimerbe. Az itt olvasható munkában egy biopolimer/SCO kompozit előállítása és vizsgálá-

ta kerül bemutatásra, amely preformált vas(II) komplex adszorpciójával állítható elő a gyapot magon képződő rövid szájakon, a linteren. A biokompozit optikai tulajdonságai pontosan meghatározható külső hatáshoz köthetők, hirtelen spin átmenetet mutat hiszterézis hurokkal, mely az SCO komplex nagy spinű frakciójának változását jellemzi a hőmérsékletváltozás függvényében. Az elkészült termék alkalmas lehet a termometriában, vagy hamisítás elleni védeleminél.

Anyagok és módszerek

Alapanyagok

A kísérlet során előállított biokompozit mátrix anyaga fehéritett linter cellulóz (Buckeye Technologies Inc.) volt. A $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2$ nanorészecskék homogén közegben 4-heptil-1,2,4-triazol és vas(II)-tozilát felhasználásával készültek. A szintézishez szükséges oldószerek és reagenseket (Sigma Aldrich) előzetes tisztítás nélkül használtuk. A nanorészecskék homogén közegű előállítása során a méret kontrolálását PEG (poli(etilén-glikol)) biztosította (Gural'skiy és mtsai., 2012). A kutatásban felhasznált lumineszcens festék az akridin narancs volt.

A $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2$ nanorészecskék szintéziséhez 3 különálló oldat készült:

- 1) vas(II)-tozilát-hexahidrát ($\text{Fe}(\text{II})\text{OTs}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (15 mg, 0,03 mmol, 1 egység), aszkorbinsav (3 mg), poli(etilén-glikol) (PEG 3350, 200 mg) oldatban (2 ml H_2O)
- 2) heptil-triazol (hptrz) (30 mg, 0,09 mmol, 1 egység), poli(etilén-glikol) (PEG 3350, 200 mg) oldatban (2 ml H_2O , 0,3 ml EtOH)
- 3) akridin narancs (0,15 mg) oldatban (0,1 ml EtOH).

A festék (3) és a ligandum oldatának (2) összekeverését, az akridin narancssal módosított triazol ligandum és a vas(II) só polimer tartalmú vizes oldatának (1) összekeverése követte. A keverék zavarossá vált, majd 5-10 másodperc elteltével rózsaszín csapadék képződött. A csapadék elválasztása háromszori centrifugálással és mosással történt. A mosáshoz használt oldószert etanol és desztillált víz 1:1 arányú keveréke volt. PEG 3350-et használva 400 nm körüli anizotróp

részecskék alakultak ki. A homogén közegű szintézis nano mérettartományú részecskéket eredményezett, melyek a nagyobb részecskékhez hasonlóan megtartják a bistabil tulajdonságukat (Shepherd és mtsai., 2013). A $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2$ komplex lánc szerkezetű molekula. Vas(II)-(hptrz)₃ egységekből épül fel, melynek töltésemlegességét a OTs- ellenion biztosítja. A festék molekula a szintézis során integrálható a fémes központ koordinációs szférájába, és mint ligandum helyettesítő épül az egy dimenziós SCO polimer láncba (Quintero, 2012).

A nanokompozit előállításához a $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2$ (30 mg 5 ml vízben) koloid oldata készült ultrahangos kezeléssel aszkorbinsav jelenlétében (5pH). Az SCO nanorészecske tartalmú koloid oldat és a cellulóz szuszpenzió (0,135 g rost 150 ml víz) elegyedését ultrahangos kezelés segítette elő. Az aszkorbinsav a vas(II)-triazol alapú komplex oxidációjának megakadályozására került a szuszpenzióba.

Módszerek

Elektron mikroszkópia: A nanorészecskékkel módosított és a kontrol cellulóz rostokról HITACHI S-3400N pásztázó elektron mikroszkóppal (scanning electron microscopy = SEM) készültek felvételek 17 keV gyorsító feszültség felhasználásával. A minták előkészítése Polaron gyártmányú SC7620 Sputter Coater-rel történt, mely nanométeres vastagságú arany bevonatot képzett a mintákon.

Spektroszkópia: a fluorofórral módosított nanorészecskéket tartalmazó kompozit minták vizsgálata szobahőmérsékleten Fluoromax-4 (Horiba) spektrofluoriméterrel történt. Fényforrása xenon lámpa volt. A szilárd halmazállapotú minták UV/VIS diffúz reflexiós spektrumai integráló gömbbel felszerelt Lambda-35 spektrofotométerrel (PerkinElmer Instruments) készültek.

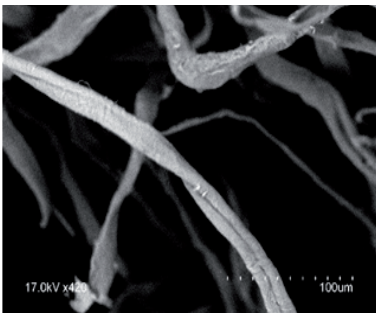
Optikai mikroszkópia: A fluorofór tartalmú nanokompozitokról változó hőmérsékleten fluoreszcencia mikroszkópiás képek készültek CCD kamerával (DU934N-BV, Andor Technology) felszerelt Olympus BX51 mikroszkóppal. A vizsgálathoz használt objektív 50×-es nagyítású Olympus

LMPLFLN-50x volt. A gerjesztési és a minta által emittált sugárzás szűrése 452 nm és 543 nm központú sávszűrővel történt. A minták színváltozását MOTIC SMZ-168 sztereomikroszkóppal, zöld spektrális tartományban (540 nm körül) vizsgáltuk. Ez elősegítette a minták színváltozásának értékelését a hőmérséklet függvényében. Az eszközhöz tartozó MOTICAM 1000 színes kamerával képsorozat készült. A változó hőmérsékletű vizsgálatok esetén a minták hőmérsékletének kontrollálását Linkam THMS600 folyékony nitrogén kriosztát (hőmérséklet tartomány $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tól ∞) és zárt Linkam Peltier kriosztát (hőmérséklet tartomány $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tól $120\text{ }^{\circ}\text{C}$) biztosította $20\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$ $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ felfűtési sebességgel.

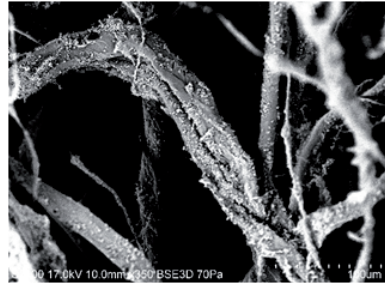
Eredmények és értékelésük

SEM

Az 1. és 2. ábrán a cellulózzal és az $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3]\text{OTs}_2$ nanorészecskéket tartalmazó cellulóz lapról készült pásztázó elektronmikroszkópos felvételek láthatók. A funkcionálisított és kontrol mintákról a felvételek BSE (backscattered electron = visszaszórt elektron) módban készültek. BSE módban a kép kontrasztja nagyban függ a mintában lévő összetevők atomjainak tömegétől. A kontrol mintával összehasonlítva (1. ábra/bal) a $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3]\text{OTs}_2$ nanorészecskéket tartalmazó minta SEM képén (1. ábra/jobb) nagyszámban láthatók nanoobjektumok, melyek fényesebbek a környezetüknél. Ez arra utal, hogy a mátrix anyagnál nehezebb atomokat tartalmaznak. A képek jól mutatják, hogy az $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3]\text{OTs}_2$ nanorészecskék véletlenszerűen szóródtak szét a cellulóz rostok felületén.



1. ábra A nem módosított linter szálakról készült SEM felvételek



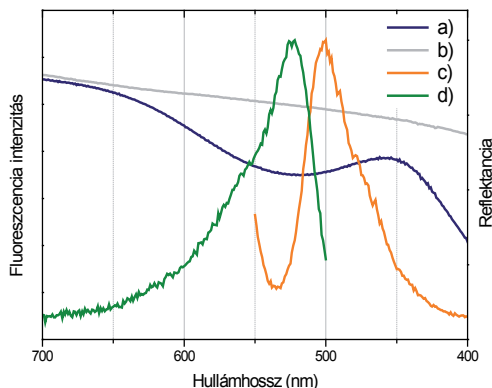
2. ábra A cellulóz alapú nanokompozitról készült SEM felvételek

A cellulóz rostok felületén nagy számban jelenlévő hidroxil- és karboxil csoportok, valamint a komplex molekulák fém ionjai ideális környezetet biztosítottak a $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3]\text{OTs}_2$ nanorészecskék stabilizálásához. A hozzáférhető csoportok révén kialakuló nagy felületi energia (Missoum és mtsai., 2013) lehetővé tette a részlegesen pozitív nanorészecskék adszorbeálódását. Ily módon a $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3]\text{OTs}_2$ nanorészecskék elektrosztatikus kölcsönhatás révén kapcsolódtak össze a cellulóz makromolekulákkal.

Reflexiós, emissziós és excitációs spektrum

A 3. ábra a cellulóz/ $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3]\text{OTs}_2$ nanokompozit és a referencia cellulóz minták diffúz reflexiós spektrumát, ill. a fluoreszcens molekulákat tartalmazó minták emissziós és excitációs spektrumát mutatja látható spektrális tartományban. A tiszta cellulóznak (b) nincs abszorbancia spektruma 400 és 700 nm között. A nanokompozitot (a) széles, 540 nm központú abszorpciós sáv jellemzi. A vas(II)-triazol komplexek irodalmára hivatkozva (Roubeau, 2012) ezt az értéket biztonsággal köthetjük a komplex kis spin állapotának ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_1$ ligandumtér átmenetéhez. Az abszorpciós sáv megjelenése (azaz a szárított mintalap halványlila színe) bizonyítja, hogy a vas(II) ion nem oxidálódott a minta elkészítése közben. Fontos még megjegyezni, hogy nem tapasztalható különbség a szobahőmérsékleten és a $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on szárított minták abszorbanciája között. Ez az eredmény csak abban az esetben érhető el, ha az előállítás során megfelelő mennyiségű aszkorbinsav kerül a szuszpenzióba. Az összetevő hiányában a

[Fe(hptrz)₃]OTs₂ oxidációja hamar bekövetkezik, és a minta színe világos liláról sárgássá változik. Salmon és Quintero (Quintero és mtsai., 2012; Salmon és mtsai., 2010) kutatásaiban bemutatottak szerint, ha a szorosan illeszkedő lumnifór excitációs vagy emissziós hullámhossza szuperponálódik a komplex abszorpciós hullámhosszával a spin állapotok egyikében, akkor a fluoreszcencia intenzitás modulálható az anyag spin állapotával. Jelen kutatásban a [Fe(hptrz)₃]OTs₂ nanorészecskéket akridin narancs molekulákkal módosítottuk. A fluoreszcencia spekroszkópiai vizsgálatok eredményein látható, hogy az akridin narancs emissziós spektruma (c) szoros átfedést mutat a kompozitban lévő komplex LS állapotának széles abszorpciós sávjával (a) 540 nm körül. Az excitációs spektrum (d) szintén részleges átfedést mutat az LS állapot abszorpciós sávjával egy bizonyos tartományon. Az akridin narancs lumineszcens excitációs és emissziós tulajdonsága változatlan maradt a cellulóz alapú nanokompozitban: az excitációs maximum 500 nm hullámhossznál, az emissziós maximum pedig 525 nm hullámhossznál figyelhető meg.

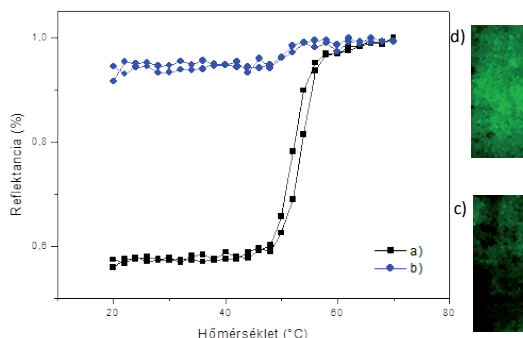


3. ábra A nanokompozit (a) és a kontrol cellulóz (b) diffúz reflexiós spektruma, és az akridin narancssal módosított nanorészecskéket tartalmazó kompozit emissziós (c) és excitációs (d) spektruma szobahőmérsékleten

Színváltozás

Melegítés hatására a [Fe(hptrz)₃]OTs₂ komplex kis spin - nagy spin átmenete reverzibilis halványodást eredményez látható spektrális tar-

tományban (Roubeau, 2012). A nanokompozit a hőmérsékletváltozás hatására 540 nm körül 20 és 70 °C között mérhető színváltozást mutat, a kontrollminta színére ez nincs hatással (4. ábra/b). A reflektancia részletes vizsgálatából (4. ábra/a) látható, hogy a folyamat teljes mértékben reverzibilis, és térben homogén, melegítéskor 54 °C hőmérsékleten, hűtéskor pedig, 51 °C hőmérsékleten hirtelen játszódik le a színváltás. A hirtelen változás és a termálhiszterézis hurok egyértelműen a spin átmenet folyamatához köthető a [Fe(hptrz)₃]OTs₂ tartalmú kompozitban.

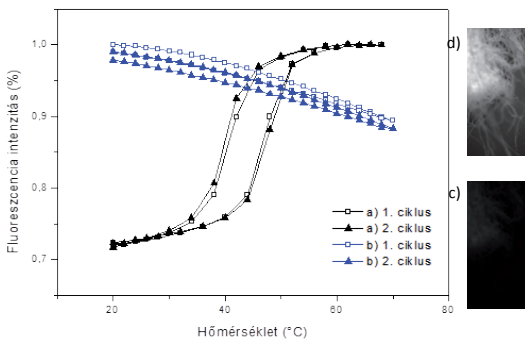


4. ábra A cellulóz/[Fe(hptrz)₃]OTs₂ nanokompozit (a) és a kontrol cellulóz (b) hőmérsékletfüggő optikai reflektanciája (540 nm) egy felfűtési és hűtési ciklusban, ill. a kompozitról készült LS (c) és HS állapothoz (d) tartozó sztereomikroszkóppal készült képek

Fluoreszcencia

Spin átmenetkor a lumineszcens festékekkel módosított SCO polimerek lumineszcencia intenzitása változik. A jelenséget a spin crossover által előidézett jelentős abszorbancia változás okozza. 543 nm hullámhossznál a nanokompozit fluoreszcencia intenzitása hőmérsékletváltozás hatására a [Fe(hptrz)₃]OTs₂ spin átmenetének termikus hiszterézis tulajdonságát mutatja. A fluoreszcencia intenzitása nagy spinű állapotban 27%-kal nagyobb (5. ábra/a), mint kis spinű állapotban. Az átmenet hőmérséklete melegítési módban 46 °C, míg hűtési módban 40 °C (5. ábra/a). Ez az érték eltér az optikai reflektancia vizsgálatnál tapasztaltaktól,

melynek legvalószínűbb magyarázata a minták különböző nedvességtartalma. Annál is inkább, mivel az SCO hőmérsékletet jelentősen befolyásolják a vegyületben lévő vízmolekulák (Gural'skiy és mtsai., 2012). Érdekes megjegyezni, hogy szemben a fluoreszcenciára jellemző általánosan megfigyelt termikus kioltódás jelenségével, amely a nem-sugárzó komponensek termikus populációjához köthető, a nanokompozit esetén az emisszió intenzitása a növekvő hőmérséklettel növekszik. Sőt, a kontroll kísérletben, mikor tisztán akridin narancs molekulákat kötöttünk meg a linter rostokon (5. ábra/b) (hozzáadott SCO anyag nélkül) a fluoreszcencia intenzitás monoton csökkenését észleltünk a hőmérséklet növekedésével. Ezen felül érdekes megjegyezni, hogy ez utóbbi minta esetén megfigyelhető némi fotoelhalványodás, amelyet az SCO tartalmú mintánál (azonos körülmények között) nem tapasztaltunk.



5. ábra A nanokompozittal (a) és a csak akridin narancssal (b) módosított cellulóz hőmérséklet-függő fluoreszcencia intenzitás változása két egymást követő felfűtési és hűtési ciklusban. A (c) és (d) képek a nanokompozit mintáról, fehér fény alatt készült felvételek 20 °C és 70 °C hőmérsékleten

Az akridin narancssal végzett lumineszcens módosítással a SCO vegyület, és így a belőle előállított kompozit termokróm tulajdonságát termofluoreszcenciává alakítottuk, mint ahogy ennek lehetőségét Salmon, és mtsai. (2010) is leírták.

Ezt az igazolja, hogy a komplex LS → HS spin állapot változása a lumineszcencia intenzitás növekedéséhez vezet 450 nm gerjesztési hullámhossznál és 550 nm kibocsátási hullámhossznál, amint Quintero is tapasztalta (2012). Míg a termokromizmust olyan helyeken alkalmazzák, ahol a cél az emberi szem számára látható változás érzékelése, addig a fluoreszcencia láthatatlan marad. Más részről ez utóbbi hasznos lehet optikai érzékelőknél és biztonsági alkalmazásoknál.

Összefoglalás

Sikeresen megvalósítottuk egy olyan cellulóz alapú nanokompozit laboratóriumi körülmények között történő előállítását, melyen a termofluoreszcenciának és a termokromizmusnak köszönhetően vizsgálható a spin crossover jelenség. Ez a SCO jelenséggel összekapcsolható különleges optikai viselkedés alkalmassá teheti a kompozitból előállított termékeket arra, hogy a hamisítás elleni védelem vagy a termometria területén alkalmazzák azokat. A kutatás jelentősége, hogy a leírt módszert felhasználva változatos kompozitok állíthatók elő az alkalmazási terület által megkövetelt tulajdonságokkal, hiszen mára a vas(II)-triazol alapú SCO vegyületek széles skálája létezik (Roubeau, 2012). Ezek az anyagok hasonló körülmények között előállítva (fém ligandum arány, oldószer) változatos optikai viselkedést mutatnak, különbözhetnek méretükben (nanorészecskék vagy mikrokristályos porok), tartalmazhatnak lumineszcens összetevőt. A tanulmányban leírt módszerrel és körülmények között létrehozott anyagokat a papírgyártásban alkalmazva különféle „smart” termékeket állíthatunk elő.

Felhasznált irodalom

- 1 Cai, J, Kimura, S, Wada, M & Kuga, S (2009). 'Nanoporous cellulose as metal nanoparticles support', *Biomacromolecules*, vol 10, pp. 87-94.
- 2 Chandak, P, Csóka, L & Grozdits, G (2011). 'Nanoscale Single and Multilayer Adsorption of Polyelectrolytes to Pulp Fibers', Zagreb: Narodne Novine.
- 3 Csóka, L, Bozanic, DK, Nagy, V, Dimitrijevic-Brankovic, S, Luyt, AS, Grozdits, G & Djokovic, V

- (2012). 'Viscoelastic properties and antimicrobial activity of cellulose fiber sheets impregnated with Ag nanoparticles', *Carbohydrate Polymer*, vol 90, pp. 1139–1146.
- 4 Diez, I, Eronen, P, Osterberg, M, Linder, MB, Ikkala, O & Ras, RHA (2011). 'Functionalization of nanofibrillated cellulose with silver nanoclusters: fluorescence and antibacterial', *Macromolecular Bioscience*, vol 11, pp. 1185-91.
- 5 Drogat, N, Granet, R, Sol, V, Memmi, A, Saad, N, Koerkamp, CK, Bressollier, P & Krausz, P (2011). 'Antimicrobial silver nanoparticles generated on cellulose nanocrystals', *Journal of Nanoparticle Research*, vol 13, pp. 1557-62.
- 6 Gural'skiy, IA, Quintero, C, Molnár, G, Fritsky, IO, Salmon, L & Bousseksou, A (2012). 'Synthesis of Spin-Crossover Nano- and Micro-objects in Homogeneous Media', *Chemistry Eur. J.*, vol 18, pp. 9946-9954.
- 7 Gütlich, P, Hauser, A & Spiering, H (1994). 'Thermal and Optical Switching of Iron(II) Complexes', *Angew.Chem. Int.Ed.*, vol 33, pp. 2024-2054.
- 8 Hribernik, S, Sfiligoj-Smole, M, Bele, M, Gyergyek, S, Jamnik, J & Stana-Kleinschek, K (2012). 'Synthesis of magnetic iron oxide particles: Development of an in situ coating procedure for fibrous materials', *Colloids and Surfaces A*, vol 400, pp. 58-66.
- 9 Lu, Z, Eadula, S, Zheng, Z, Xu, K, Grozdits, G & Lvov, Y (2007). 'Layer-by-layer nanoparticle coatings on lignocellulose wood microfibrils', *Colloids and Surfaces A*, vol 292, pp. 56-62.
- 10 Mahouche-Chergui, S, Guerrouache, M, Carbonnier, B & Chehimi, MM (2013). 'Polymer-immobilized nanoparticles', *Colloids and Surfaces A*, vol 439, pp. 43-68.
- 11 Missoum, K, Belgacem, MN & Bras, J (2013). 'Nanofibrillated Cellulose Surface Modification: A Review', *Materials*, vol 5, pp. 1745-1766.
- 12 Nagy, V, Halász, K, Carayon, M-T, Gural'skiy, I, Tricard, S, Molnár, G, Bousseksou, A, Salmon, L & Csóka, L (2014). 'Cellulose fiber nanocomposites displaying spin-crossover properties', *Colloids and Surfaces A*, vol 456, pp. 35-40.
- 13 Pinto, RJB, Paula, AAP, Marques, CPN, Tito, T, Sara, D & Patrizia, S (2009). 'Antibacterial activity of nanocomposites of silver and bacterial or vegetable cellulosic fibers', *Acta Biomaterialia*, vol 5, pp. 2279-89.
- 14 Quintero, C. M., Gural'skiy, I. A., Salmon, L., Molnár, G., Bergaud, C., & Bousseksou, A. (2012). Soft lithographic patterning of spin crossover complexes. Part 1: fluorescent detection of the spin transition in single nano-objects. *J. Mater. Chem.*, vol 22, 3745-3751.
- 15 Roubeau, O 2012, 'Triazole-Based One-Dimensional Spin-Crossover Coordination Polymers', *Chemistry-A European Journal*, vol 48, pp. 15230-15244.
- 16 Salmon, L, Molnár, G, Zitouni, D, Quintero, C, Bergaud, C, Micheau, JC & Bousseksou, A 2010, 'A novel approach for fluorescent thermometry and thermal imaging purposes using spin crossover nanoparticles', *J. Mater. Chem.*, vol 20, pp. 5499-5503.
- 17 Shepherd, HJ, Molnár, G, Nicolazzi, W, Salmon, L & Bousseksou, A 2013, 'Spin Crossover at the Nanometer Scale', *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol 2013, pp. 653-661.
- 18 Shin, Y, Bae, IT, Arey, BW & Exarhos, GJ 2007, 'Simple preparation and stabilization of nickel nanocrystals on cellulose nanocrystal', *Material Letters*, vol 61, pp. 3215-7.
- 19 Shin, Y, Bae, IT, Arey, BW & Exarhos, GJ (2008), 'Facile stabilization of gold-silver alloy nanoparticles on cellulose nanocrystal', *Journal of Physical Chemistry*, vol 112, pp. 4844-48.
- 20 Son, WK, Jouk, JH & Park, WH (2006), 'Antimicrobial cellulose acetate nanofibers containing silver nanoparticles', *Carbohydrate Polymers*, vol 65, pp. 430-4.
- 21 Wertz, J-L, Bédoué, O & Mercier, JP (2010), *Cellulose Science and Technology*, EPFL Press.
- 22 Zheng, Z, McDonald, J, Khillan, R, Su, J, Shutava, T, Grozdits, G & Lvov, Y (2006), 'Layer-by-layer Nanocoating of Lignocellulose Fibers for Enhanced Paper Properties', *Nanoscience and Nanotechnology*, vol 6, pp. 624-632.