

ΕΛΕΓΧΟΜΕΝΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΟΝΟΔΙΑΣΠΑΡΤΩΝ ΣΦΑΙΡΩΝ ΠΥΡΙΤΙΑΣ ΣΤΗ ΜΙΚΡΟ-ΚΛΙΜΑΚΑ, ΓΙΑ ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ ΜΕ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΑΥΤΟ-ΙΑΣΗΣ**Σ. Παπαϊωάννου^{1,*}, Δ. Γουρνής², Ε. Κ. Ευθυμιάδου^{1,3}, Β. Κυλίκογλου¹, Ι. Καρατάσιος¹**¹Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος», Αθήνα, Ελλάδα²Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Ιωάννινα, Ελλάδα³Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Ελλάδα

(*s.papaioannou@inn.demokritos.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εμφάνιση μικρο-ρηγματώσεων (<300μm) στις κατασκευές σκυροδέματος είναι αναπόφευκτη, ως αποτέλεσμα της φυσικής φθοράς και της μηχανικής καταπόνησής τους, υποβαθμίζοντας σταδιακά την ασφάλεια και τη βιωσιμότητα των κατασκευών. Η ανάπτυξη σωματιδίων με μικρο-ενθυλακωμένες δραστικές φάσεις θεωρείται μία πολλά υποσχόμενη τεχνική για την αντιμετώπιση των ρωγμών στο τσιμέντο, μέσω του φαινομένου της αυτό-ίασης.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η σύνθεση σωματιδίων πυριτίας τύπου πυρήνα/κελύφους μέσω της αντίδρασης Stöber^[1], με στόχο την χρήση τους ως φορέα δραστικών συστατικών, τα οποία αφού ενσωματωθούν στο τσιμέντο θα ενισχύουν τις ιδιότητες αυτό-ίασής του. Πιο συγκεκριμένα, η έρευνα αφορά στη μελέτη των παραμέτρων που επηρεάζουν το σχήμα, το μέγεθος και την μορφολογία των κενόσφαιρων πυριτίας. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν είναι η συγκέντρωση των αντιδρώντων (του διαλύτη, της επιφανειοδραστικής ουσίας και του καταλύτη), καθώς και η θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Ο χαρακτηρισμός του μεγέθους, του σχήματος και της μορφολογίας των σωματιδίων πραγματοποιήθηκε με παρατήρηση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Οι εικόνες από το SEM αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας το λογισμικό ImageJ, για τον προσδιορισμό της κατανομής μεγέθους σωματιδίων.

Τα αποτελέσματα φανερώνουν ότι: (i) η αύξηση της περιεκτικότητας της επιφανειοδραστικής ουσίας προκαλεί αύξηση του μεγέθους, διατηρώντας την επιθυμητή μορφολογία και ομοιογένεια, (ii) η αύξηση της περιεκτικότητας του καταλύτη οδηγεί σε μεγαλύτερου μεγέθους και βελτιωμένης ομοιομορφίας σωματίδια, και (iii) η μείωση της ποσότητας του διαλύτη επιφέρει αύξηση του μεγέθους και της ομοιογένειας των παραγόμενων σφαιρών. Η μείωση της θερμοκρασίας κατά το στάδιο της ωρίμανσης είχε ως αποτέλεσμα την σύνθεση σωματιδίων με μεγάλη ανομοιομορφία μεγέθους και διάμετρο 1.5-5μm, ενώ η σύνθεση των σωματιδίων υπό συνθήκες μαγνητικής ανάδευσης είχε ως αποτέλεσμα αρκετά στενότερη καμπύλη κατανομής μεγέθους.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κατά τη διάρκεια ζωής μίας αρχιτεκτονικής κατασκευής, είναι αναπόφευκτη η παρουσία ρωγμών σε μικρο ή μέγρο κλίμακα. Οι ρωγμές δρουν ως δίοδοι για την είσοδο διαβρωτικών συστατικών στη μήτρα του τσιμέντου επηρεάζοντας τόσο την ποιότητα του οπλισμού, όσο και τη συνολική διάρκεια ζωής της κατασκευής. Μία πολλά υποσχόμενη μέθοδος για την αντιμετώπιση των σχηματιζόμενων ρωγμών και την ενίσχυση της ποιότητας και του χρόνου ζωής των κατασκευών είναι η ανάπτυξη υλικών με ικανότητα αυτό-ίασης.

Η αυτό-ίαση των τσιμεντιτικών υλικών μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σύμφωνα με τους παρακάτω μηχανισμούς^[2]:

1. Αυτογενής αυτό-ίαση
2. Αυτό-ίαση βασιζόμενη στην προσθήκη ορυκτών προσμίκτων (mineral admixtures)
3. Αυτό-ίαση βασιζόμενη σε βακτήρια
4. Χρήση vascular συστήματος
5. Ενσωμάτωση ενθυλακωμένων φάσεων (τύπου πυρήνα/κελύφους)

Από τις παραπάνω μεθόδους, η ενσωμάτωση ενθυλακωμένων δραστικών φάσεων (πρόσμικτων) στο τσιμέντο φαίνεται να ξεπερνά τις αδυναμίες των υπόλοιπων μηχανισμών, προσφέροντας τη δυνατότητα προστασίας του πρόσμικτου στο εσωτερικό της κάψουλας, διατηρώντας τη δραστηριότητά του μέχρι την απελευθέρωσή του, τη στιγμή που θα προκληθεί φθορά. Κατά τον σχηματισμό και τη διάδοση μίας ρωγμής στο τσιμέντο, οι κάψουλες σπάνε και το πρόσμικτο αυτό-ίασης απελευθερώνεται, σχηματίζοντας δευτερογενείς φάσεις που εμποδίζουν τη διέλευση ανεπιθύμητων συστατικών στο εσωτερικό της κατασκευής.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται σήμερα για τη σύνθεση ενθυλακωμένων φάσεων μπορούν να διαχωριστούν σε φυσικές, χημικές και φυσικοχημικές. Κάθε μέθοδος οδηγεί σε σχηματισμό σωματιδίων με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά (μέγεθος, σχήμα, πάχος κελύφους, μηχανικές ιδιότητες), τα οποία σε συνδυασμό με τα χαρακτηριστικά της μεθόδου (ευκολία σύνθεσης, κόστος, επικινδυνότητα, κλπ), οδηγούν στην επιλογή της καταλληλότερης τεχνικής. Ανεξαρτήτως της μεθόδου προετοιμασίας των κάψουλων, υπάρχουν κάποιες βασικές απαιτήσεις που πρέπει να τηρούνται ώστε να είναι αποτελεσματική η εφαρμογή τους. Η συμβατότητα των υλικών με τη μήτρα, η ικανοποιητική πρόσφυση, αλλά και η δυνατότητα προσαρμογής των μηχανικών ιδιοτήτων του κελύφους, ώστε να επιβιώνουν κατά τη διεργασία της ανάμιξης, αλλά να σπάνε κατά τη δημιουργία της ρωγμής, είναι κάποιες από αυτές^[3].

Ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για αυτό τον σκοπό είναι η πυριτία (SiO_2)^[4]. Η σύνθεση σφαιρικών σωματιδίων πυριτίας βασίζεται στη μέθοδο Stöber^[1] και αφορά στην υδρόλυση και τον πολυμερισμό του αιθυλεστέρα του πυριτικού οξέος (TEOS).

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η σύνθεση σωματιδίων πυριτίας μέσω της αντίδρασης Stöber και οι παράμετροι που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά των σχηματιζόμενων σωματιδίων (σχήμα, μέγεθος, ομοιομορφία), με στόχο τη δημιουργία μονοδιάσπαρτων σωματιδίων στη μικρο κλίμακα. Αναφορικά με αυτή τη μέθοδο, αν και είναι ευρέως διαδεδομένη για τη σύνθεση σωματιδίων πυριτίας στη νάνο-κλίμακα, η διαθέσιμη βιβλιογραφία είναι αρκετά περιορισμένη για την ελεγχόμενη σύνθεση σωματιδίων στη μικρο-κλίμακα^[5-8]. Για αυτό τον λόγο, μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης των επιμέρους αντιδρώντων στα χαρακτηριστικά των σωματιδίων, καθώς επίσης, εξετάστηκε η σταδιακή προσθήκη του TEOS με ελεγχόμενη ανάδευση, και η διεξαγωγή της αντίδρασης σε θερμοκρασία χαμηλότερη από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο χαρακτηρισμός του μεγέθους, του σχήματος και της μορφολογίας των σωματιδίων πραγματοποιήθηκε με παρατήρηση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Οι εικόνες από το SEM αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας το λογισμικό ImageJ, για τον προσδιορισμό της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Υλικά

Ως πρώτη ύλη για την παραγωγή σωματιδίων πυριτίας χρησιμοποιήθηκε ο αιθυλεστέρας του πυριτικού οξέος (TEOS, WACKER). Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε μεθανόλη και για την κατάλυση της αντίδρασης προστέθηκε αμμωνία. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε η επιφανειοδραστική ουσία εξαδεκυλοτριμεθυλαμμώνιο βρωμίδιο ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}^+\text{Br}^-$ - CTAB, SERVA) με σκοπό την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων πυριτίας.

Σύνθεση σωματιδίων πυριτίας

Η σύνθεση σωματιδίων πυριτίας βασίστηκε σε τροποποίηση της μεθόδου Stöber. Σύμφωνα με αυτή την τροποποίηση^[9] τα βήματα που ακολουθούνται για τον σχηματισμό των σωματιδίων είναι τα εξής:

Το νερό, η επιφανειοδραστική ουσία, η μεθανόλη και η αμμωνία αναμιγνύονται σε σφραγισμένο δοχείο και ανακινούνται για 15sec σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια, στο διάλυμα προστίθεται το TEOS και το μίγμα ανακινείται για επιπλέον 5sec. Το μίγμα αφήνεται σε

θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24h, για να ολοκληρωθεί η αντίδραση. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας ωρίμανσης, τα σχηματιζόμενα σωματίδια συλλέγονται με φυγοκέντρηση (5000rpm, 6min), εκπλένονται με μεθανόλη και ξηραίνονται στους 60°C για 24h. Τέλος, για την απομάκρυνση της επιφανειδραστικής ουσίας που έχει δεσμευτεί στη δομή των σωματιδίων πραγματοποιείται έψηση στους 550°C για 1.5h, με ρυθμό 5°C/min.

Με σκοπό τη μελέτη των παραμέτρων που επηρεάζουν τη μορφολογία και το μέγεθος των σωματιδίων οργανώθηκε μία σειρά πειραμάτων, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1, μεταβάλλοντας την αναλογία (κ.ο.) των επιμέρους αντιδρώντων ως προς το TEOS:

Πίνακας 1. Αναλογίες αντιδρώντων και συμβολισμός δειγμάτων προς μελέτη.

Δείγμα	Αναλογία κ.ο.			
	MeOH/TEOS	H ₂ O/TEOS	NH ₃ /TEOS	CTAB/TEOS
MeOH 1	146			
MeOH 2	216	62	6	0.6
MeOH 3	289			
CTAB 1				0.3
CTAB 2	216	62	6	0.6
CTAB 3				0.9
NH ₃ 1			5	
NH ₃ 2	216	62	6	0.6
NH ₃ 3			8	

Επιπροσθέτως, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στα σχηματιζόμενα σωματίδια, επαναλαμβάνοντας την δοκιμή MeOH 2, αλλά τοποθετώντας το δείγμα σε λουτρό θερμοκρασίας ~4°C κατά το στάδιο της ωρίμανσης (L_TEMP). Τέλος, μελετήθηκε η τροποποίηση της μεθόδου, προσθέτοντας σταδιακά το TEOS στο διάλυμα των υπόλοιπων αντιδρώντων (0,05mL TEOS/min) και αναδεύοντας το διάλυμα κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης, εξετάζοντας τρεις διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης, 150, 300 και 450rpm. Για αυτή τη δοκιμή οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων διαμορφώθηκαν σύμφωνα με τις αναλογίες κατά όγκο του δείγματος MeOH 2.

Χαρακτηρισμός σωματιδίων πυριτίας

Για τον χαρακτηρισμό του σχήματος, της μορφολογίας και του μεγέθους των σωματιδίων πυριτίας, έγινε ανάλυση των δειγμάτων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης Quanta Inspect με εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων επιταχυνόμενης τάσης 25kV, χρησιμοποιώντας τον ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων. Πριν την παρατήρηση τα δείγματα επικαλύφθηκαν με χρυσό ώστε η επιφάνειά τους να είναι αγωγίμη.

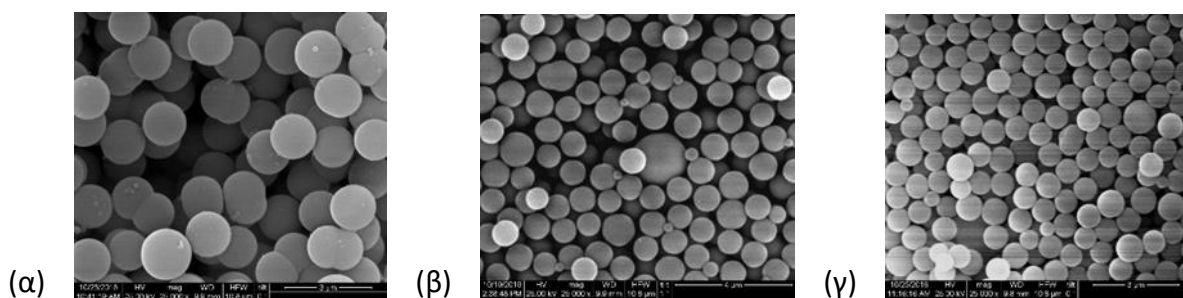
Στη συνέχεια, οι εικόνες του SEM χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων, χρησιμοποιώντας το λογισμικό ανάλυσης εικόνας ImageJ. Για κάθε δείγμα, η κατανομή του μεγέθους διαμορφώθηκε από την μέτρηση 50 σωματιδίων που επιλέχθηκαν τυχαία.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η επίδραση της ποσότητας κάθε συστατικού που προστίθεται κατά τη σύνθεση των σωματιδίων πυριτίας απεικονίζεται στις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης 1 έως 4. Όλες οι εικόνες είναι μετά από έψηση των δειγμάτων στους 550°C για 1.5h ώστε να απομακρυνθεί η επιφανειοδραστική ουσία που έχει δεσμευτεί στο δίκτυο των σωματιδίων. Η θερμική κατεργασία δεν επηρεάζει τη μορφολογία, το σχήμα και το μέγεθος των σωματιδίων, αλλά μόνο την κατανομή του πορώδους τους^[10].

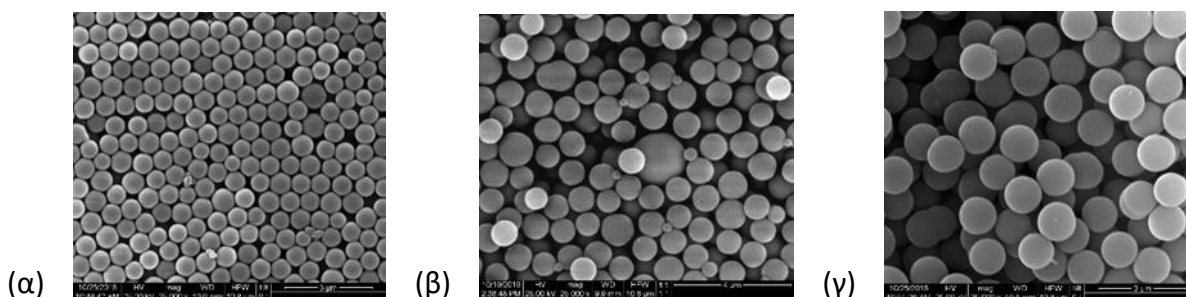
Η υδρόλυση ξεκινάει όταν το νερό και το TEOS αναμιχθούν με κατάλληλο διαλύτη που να διαλύει και τα δύο συστατικά. Στην περίπτωσή μας, αυτό τον ρόλο παίζει η μεθανόλη, η οποία επηρεάζει

τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων που σχηματίζονται. Από την Εικόνα 1 παρατηρούμε ότι η αύξηση της ποσότητας μεθανόλης στο δείγμα οδηγεί σε μείωση της διαμέτρου των σωματιδίων και αύξηση της ανομοιογένειάς τους.



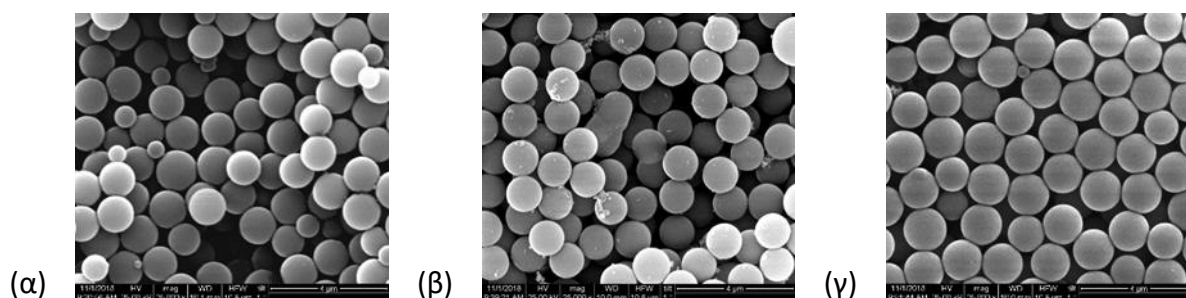
Εικόνα 1. Μελέτη της επίδρασης της ποσότητας μεθανόλης στο SEM α) δείγμα MeOH 1, β) δείγμα MeOH 2 και γ) δείγμα MeOH 3.

Όπως παρατηρούμε από την Εικόνα 2, με την αύξηση της ποσότητας του CTAB επέρχεται σταδιακή αύξηση της διαμέτρου των σωματιδίων. Αυτό εξηγείται από τον μηχανισμό που έχουν οι επιφανειοδραστικές ουσίες να σχηματίζουν μικκύλια στο εσωτερικό των σωματιδίων, τα οποία μετά τη θερμική κατεργασία δημιουργούν πορώδες. Με την αύξηση της ποσότητας της επιφανειοδραστικής ουσίας ο αριθμός των μικκυλίων στο διάλυμα αυξάνεται, δημιουργώντας σωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου.



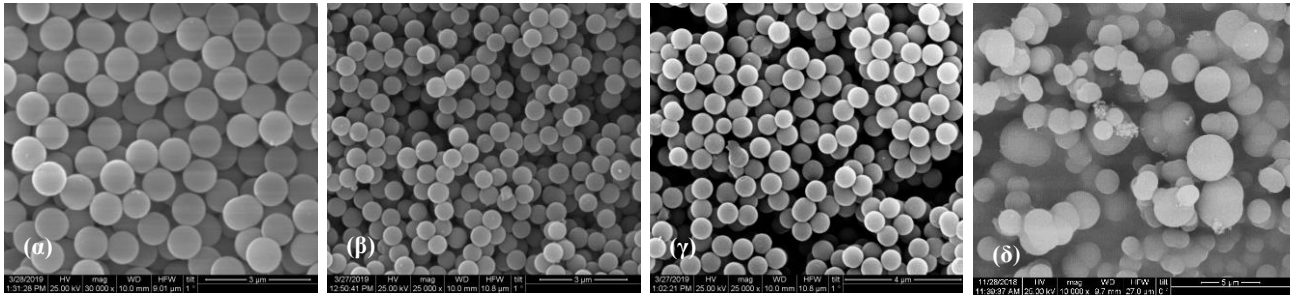
Εικόνα 2. Μελέτη της επίδρασης της ποσότητας της επιφανειοδραστικής ουσίας στο SEM α) δείγμα CTAB 1, β) δείγμα CTAB 2 και γ) δείγμα CTAB 3.

Όσον αφορά στην ποσότητα της αμμωνίας, η οποία λειτουργεί ως καταλύτης στην αντίδραση της υδρόλυσης του TEOS, οι εικόνες του SEM έδειξαν ότι δεν υπάρχει σημαντική διαφορά ανάμεσα στα τρία δείγματα (NH_3 1, NH_3 2, NH_3 2). Στο χαμηλότερο ποσοστό προσθήκης αμμωνίας υπάρχουν κάποια μικρότερα σωματίδια σε σχέση με τον μέσο όρο, πιθανός γιατί η αντίδραση πραγματοποιήθηκε με χαμηλότερο ρυθμό και άρα δεν ήταν αρκετός ο χρόνος ωρίμανσης ώστε όλα τα σωματίδια να φτάσουν στην τελική τους μορφή.



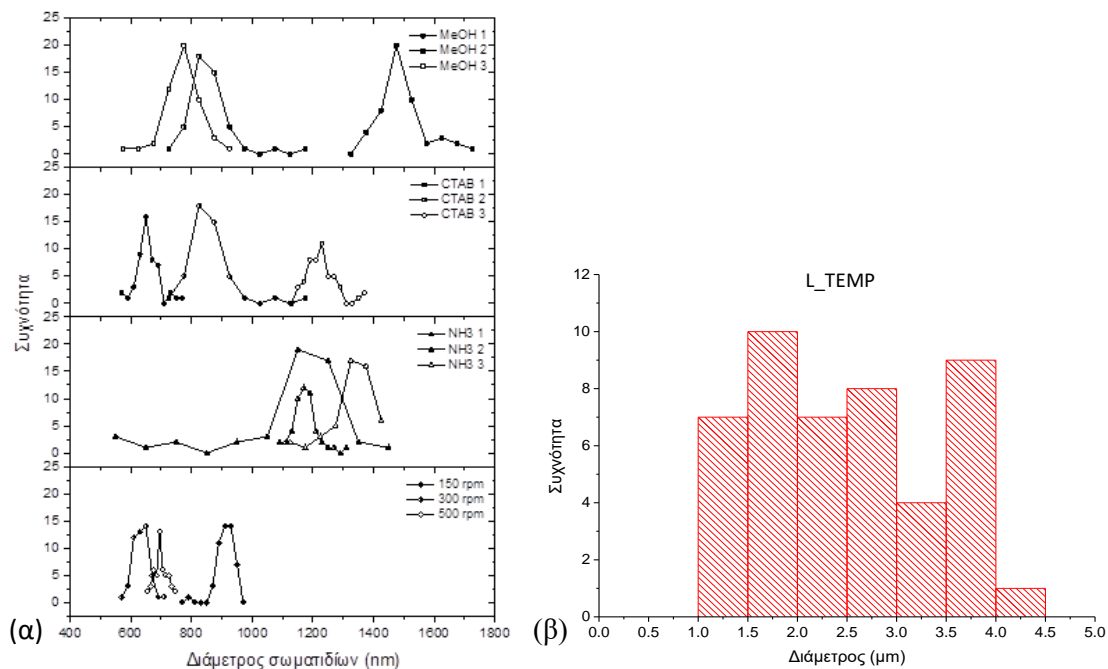
Εικόνα 3. Μελέτη της επίδρασης της ποσότητας του καταλύτη στο SEM α) δείγμα NH_3 1, β) δείγμα NH_3 2 και γ) δείγμα NH_3 3.

Στις παραπάνω δοκιμές τα αντιδρώντα αναμίχθηκαν για 15s πριν την προσθήκη του TEOS, και περίπου 5s μετά την προσθήκη του. Στη συνέχεια, μελετήθηκε η επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης κατά το στάδιο της ωρίμανσης της αντίδρασης πολυμερισμού του TEOS. Η ίδια σύνθεση αφέθηκε για ωρίμανση υπό ανάδευση 150, 300 και 500rpm. Από την ανάλυση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παρατηρήσαμε σημαντική διαφορά μεγέθους ανάμεσα στο δείγμα που αναδεύτηκε με ταχύτητα 150rpm, σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα. Όπως έδειξαν τα πειραματικά αποτελέσματα με χαμηλότερη ταχύτητα ανάδευσης δημιουργούνται σωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου.



Εικόνα 4. Μελέτη της επίδρασης της ταχύτητας ανάδευσης στο SEM α) 150rpm, β) 300rpm και γ) 500rpm καθώς και (δ) του δείγματος L_TEMP.

Από την ανάλυση του δείγματος L_TEMP στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παρατηρήσαμε σημαντική αύξηση του μεγέθους σε σύγκριση με τις προηγούμενες δοκιμές (έως 5μm) και παράλληλα μεγάλη ανομοιογένεια στο μέγεθος των σωματιδίων.



Εικόνα 5. Κατανομή μεγέθους σωματιδίων των επιμέρους δειγμάτων ανά παράμετρο.

Με επεξεργασία των παραπάνω αποτελεσμάτων στο λογισμικό ανάλυσης εικόνας ImageJ προσδιορίστηκε η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων πυριτίας κάθε δείγματος (Εικόνα 5). Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούμε διακυμάνσεις στην ομοιογένεια του μεγέθους σωματιδίων των διαφόρων δειγμάτων. Για παράδειγμα, στα δείγματα που παρασκευάστηκαν με μαγνητική ανάδευση των αντιδρώντων κατά το στάδιο της ωρίμανσης, σχηματίζονται στενότερες καμπύλες, γεγονός που υποδηλώνει σύνθεση σωματιδίων με ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους. Αντιθέτως, στο δείγμα NH₃, που περιέχει το μεγαλύτερο ποσοστό αμμωνίας, το μέγεθος των σωματιδίων είναι αρκετά ανομοιογενές και κυμαίνεται από 500 έως 1500nm. Τέλος, τα σωματίδια

με τη μεγαλύτερη διάμετρο (έως 4.5μm) παρατηρήθηκαν όταν η αντίδραση πολυμερισμού του TEOS πραγματοποιήθηκε σε χαμηλότερη θερμοκρασία (~4°C) (δείγμα L_TEMP).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Κατά τη μελέτη των παραμέτρων που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων πυριτίας καταλήξαμε στα εξής συμπεράσματα:

1. Η αύξηση της ποσότητας μεθανόλης, οδηγεί σε μείωση του μεγέθους των σωματιδίων πυριτίας.
2. Η αύξηση της επιφανειοδραστικής ουσίας CTAB στο μίγμα των αντιδρώντων οδηγεί σε αύξηση της διαμέτρου των σχηματιζόμενων σωματιδίων.
3. Η μείωση της ποσότητας αμμωνίας στο μίγμα των αντιδρώντων έχει ως αποτέλεσμα τη σύνθεση σωματιδίων με μεγαλύτερη ανομοιογένεια μεγέθους, καθώς σε αυτή την περίπτωση απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος ωρίμανσης.
4. Η σταδιακή προσθήκη TEOS με χαμηλή ταχύτητα ανάδευσης των αντιδρώντων έχει ως αποτέλεσμα τη σύνθεση σφαιρικών σωματιδίων με μεγάλη ομοιογένεια, ενώ η αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης προκαλεί μείωση του μεγέθους.
5. Η χρήση ψυχρού λουτρού κατά το στάδιο της ωρίμανσης είχε ως αποτέλεσμα τη σύνθεση σωματιδίων με μεγάλη ανομοιομορφία μεγέθους, στο εύρος 1-4.5μm.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Δράσης ΕΡΕΥΝΩ – ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ - ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ και συγχρηματοδοτήθηκε από το Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης (ΕΤΠΑ) της Ευρωπαϊκής Ένωσης και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνΕΚ) (Κωδικός Έργου: Τ1ΕΔΚ-03069 - ΑΚΕΙΣΘΑΙ)



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Stöber W, Fink A, Bohn E. Journal of Colloid and Interface Science 26 (1968) 62-69.
- [2] De Belie N, Gruyaert E, Al-Tabbaa A, Antonaci P, Baera C, Bajare D, Darquennes A, Davies R, Ferrara L, Jefferson T, Litina C, Miljevic B, Otlewska A, Ranogajec J, Roig-Flores M, Paine K, Lukowski P, Serna P, Tulliani J, Vucetic S, Wang J, Jokers H. Advanced Materials Interfaces 5 (2018) 1800074.
- [3] Gupta S, Kua H. Journal of Materials Science (2016) 04016165-4.
- [4] Belessiotis G, Papadokostaki K, Favvas E, Efthimiadou E, Karellas S. Energy Conversion and Management 268 (2018) 382-394.
- [5] Nicolic M, Giannakopoulos K, Srdic V. Processing and Application of Ceramics 4 (2010) 81-85.
- [6] Greasley S, Page S, Sirovica S, Chen S, Martin R, Riveiro A, Hanna J, Porter A, Jones J. Journal of Colloid and Interface Science 469 (2016) 213-223.
- [7] Nozawa K, Gailhanou H, Raison L, Panizza P, Ushiki H, Sellier E, Delville J, Delville M Langmuir. 21 (2005) 1516-1523.
- [8] Nikolic M, Filipovic R, Stanojevic-Nikolic S. Processing and Application of Ceramics 9 (2015) 209-214.
- [9] Shimura N, Ogawa M. Journal of Materials Science 42 (2007) 5299-5306.
- [10] Liu S, Lu L, Yang Z, Cool P, Vansant E. Materials Chemistry and Physics 97 (2006) 203-206.