



DİYATOMİTLERİN POLİMER KOMPOZİTLERDE KULLANIMI VE DİYATOMİT KATKILI EPOKSİ KOMPOZİTLERİN TERMAL ÖZELLİKLERİ

(THE USE OF DIATOM FRUSTULES ON POLYMERIC COMPOSITES AND THERMAL BEHAVIOR OF FRUSTULES FILLED EPOXY)

Elif GÜLTÜRK*, Mustafa GÜDEN**

ÖZET/ABSTRACT

Bu çalışmada diyatom kabuklarının polimerik matrislerde takviye malzemesi olarak kullanımı amaçlanmıştır ve diyatom kabuk takviyeli epoksi kompozitlerin kurluşme ve termal özellikleri araştırılmıştır. Kütlece farklı diyatom kabuk katkıları (% 0-21) epoksi matris kompozit numuneler üretilmiş ve hazırlanan kompozitlerin kurluşme davranışları Fourier dönüştürümlü spektrometre (FTIR) ile belirlenmiştir. Taramalı elektron Mikroskobu (SEM) resimleri ve termogravimetrik analiz (TGA) sonucunda diyatomitlerin epoksi içerisinde homojen dağıldığı gözlenmiştir. Saf ve diyatomit katkıları numunelerin TGA bozunma eğrileri incelendiğinde % 10 ve % 50 kütle kaybında kütlece % 21 diyatomit katkıları numunelerin termal kararlılığında bir miktar artış gözlenmiştir.

In this study, the use of diatom frustules in polymeric structures as a reinforcement element was aimed. Thermal and curing behavior of diatom frustules filled epoxy composites were investigated. Diatom frustules with different weight percentage (0-20%) were used as filler in epoxy matrix and the cure behavior of these composites was determined using Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR). Scanning electron microscope (SEM) images and Thermal Gravimetric Analyzer (TGA) curves showed that good dispersion of diatom frustules in epoxy matrices was provided. Thermal decomposition curves of neat and diatom frustules filled epoxy samples revealed a small increase in thermal decomposition temperature of neat epoxy at 10% and 50% weight loss with the addition of 21wt% diatom frustules.

ANAHTAR KELİMELELER/KEYWORDS

Diyatomit, Epoksi matris, TGA, FTIR
Diatom, Epoxy matrix, TGA, FTIR

*Cumhuriyet Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü

** İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Makine Mühendisliği Bölümü

1. GİRİŞ

Diyatomlar sulu yerlerde yaşayan, kabuklu ve hareketli tek hücreli alglerdir (Round vd., 1990). Diyatomlar hücrelerini amorf silis yapıya ($\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$) sahip ve farklı morfolojik özellikler gösteren sert bir kabuk (früstül) ile korurlar ve öldükten sonra, silisli kabuklarının birikmesiyle oluşan fosil yapı diyatomit mineralini oluşturur (Drum vd., 2003). Bu mineral Diatomaceous Earth veya Kieselguhr olarak da bilinir. Ucuz ve bol bulunan diyatomitler ısı ve ses yalıtımında, bira, şarap ve havuz sularının filtre edilmesinde, aşındırıcılarda, patlayıcılarda, kimyasal reaksiyonlarda ve çimentolarda katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır (Werner, 1977). Son çalışmalarda diyatom kabuklarının geçici şablon olarak kullanımı ile polimerik ve seramik mikroyapılar, altın nano-yapılar elde edilmiştir (Gaddis vd., 2004; Zhao vd., 2005; Losic vd., 2005). Ayrıca diyatomlardan diyatom kabuk geometrisine sahip TiO_2 ve MgO_2 yapılar katı gaz yer değiştirme reaksiyonları kullanılarak üretilmiştir (Sandhage vd., 2005). Yakın zamanda mühendislik ve medikal alanında metal film membranlarda, ilaç taşıyıcılarda ve kabuklardan nano silika elde edilmesinde de diyatom kabuklarının kullanımı önerilmektedir (Wee vd., 2005). Tek bir diyatom kabuğunun mekanik özellikleri Atomik Güç Mikroskopu (AFM) ile belirlenmiştir. *T. Punctigera* adlı diyatom kabuğunun elastiklik modülü 22.4 Gpa olarak belirlenmiştir (Hamm vd., 2003). *Navicula pelliclosa* tipi diyatomunun elastiklik modülü ve sertliği sırasıyla ölçümün yapıldığı yere bağlı olarak 7-100GPa ve 1-12 GPa arasında değişmektedir (Almqvist vd., 2001). Diyatomların mekanik özelliklerindeki farklılıklar diyatom kabuklarının biyomineralleşmesine bağlıdır. Diyatom kabuklarının yüzey alanı $22\text{m}^2/\text{gr}$ olarak rapor edilmiş (Vrieling vd., 1999) ve bu değer ısı işlem uygulanmış diyatomlarda biraz düştüğü görülmüştür (Gören vd., 2002). Diyatomların bu kadar yüksek yüzey alanına sahip olması ve mekanik özellikleri diyatomların polimerik kompozitlerde takviye elemanı olarak kullanılabileceği fikrini oluşturmuştur. Böylelikle polimer reçine diyatom kabukları üzerindeki mikron boyutta gözeneklere dolarak polimer ile kabuk arasında mekanik bir birleşme sağlayacaktır (Gaddis vd., 2004). Genellikle yüksek yüzey alanına sahip takviye malzemesi daha iyi mekanik özellikler gösterir. Yüksek yüzey alanı sıklıkla daha küçük partikül boyutu ve daha pürüzlü yüzey ile ilişkilendirilir. Tasdemirci ve arkadaşları (Tasdemirci vd, 2008) kütlece %15 kalsine edilmiş diyatom katkılı epoksi matris kompozitlerin düşük ve yüksek gerinme oranlarında basma davranışlarını incelemiş ve bütün gerinme oranlarında diyatom takviyeli numunelerin saf epoksiye nazaran daha yüksek elastiklik modülü ve akma dayanımına sahip olduğunu göstermiştir.

Bu çalışmada, kütlece %0-21 kalsine edilmiş diyatom kabukları epoksi matris içerisinde takviye elemanı olarak kullanılmış, elde edilen kompozit örneklerin küreleşme ve termal davranışları incelenmiştir.

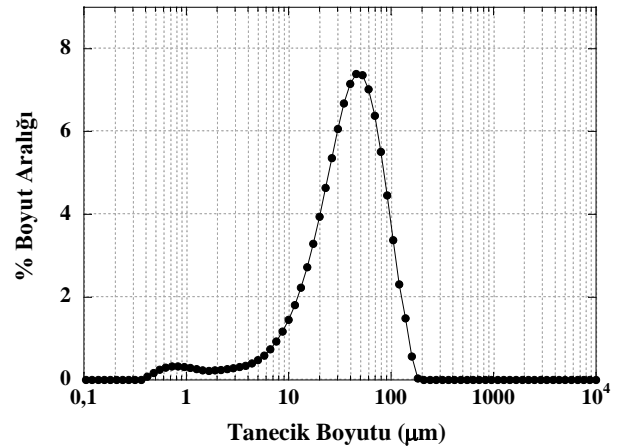
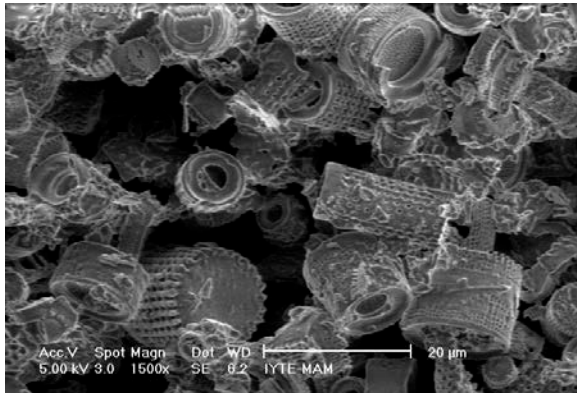
2. MALZEME VE METOT

Çalışmamızda kullandığımız diyatomit Diatomaceous Earth filtre malzemesi olarak bir yerel firmadan yüksek sıcaklıklarda kalsine edilmiş (Celatom FW-60 The Eagle Picher Filtration Mineral Inc.) olarak alınmıştır. Matris malzemesi olarak Bispenol-A tipi epoksi ve sertleştiricisi (Grandmer VN-111, Süper Selva Sti, İzmir, Turkey) kullanılmıştır. Diyatomit 120°C de 2h kurutulduktan sonra desikatörde tutulmuştur. Diyatom kabuklarının morfolojisi taramalı elektron mikroskopunda (SEM, Philips XL-30S) belirlenmiştir. Diyatomitler X-ışınları kırınımı cihazı (XRD, X'Pert Pro, Philips, Holland), X-ışınları Floresans Spektrometresi (XRF, Spectro IQ II) ve Fourier dönüşümlü kızıl ötesi ışın spektrometresi (FTIR, 8601 PC spectrometer, Shimadzu, Japan) analizleri ile karakterize edilmiştir. XRD

analizi 10-70° 2θ aralığında 40kV değerinde Cu-Kα ışınımı ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) ile yapılmıştır. Diyatomiti epoksi içerisinde homojen karıştırılabilmek için dijital bir karıştırıcı (Ultra-Turrax T 25, IKA® Werke GmbH & Co. KG, Germany) kullanılmıştır ve parçacıklar reçine içerisinde gözle görülür şekilde dağılına kadar 20000rpm de karıştırılmıştır. Karışım olabilecek gaz kabarcıklarını ortamdaki kaldırmak için vakum altında bekletilmiş ve ardından sertleştirici eklenmiştir. Karışım oda sıcaklığında 24saat kürlendikten sonra 5 saat 110°C’ de ikinci kürlleme işlemi yapılmıştır. Bu sertleşme sıcaklığı diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri sonucu epoksinin camsı geçiş sıcaklığına (105°C) bağlı olarak belirlenmiştir. Elde edilen kompozit numunelere FTIR ve termogravimetrik analiz uygulanmıştır. FTIR ölçümleri 4000-400cm⁻¹ dalga sayısı aralığında orta infrared bölgede potasyum bromür pellet hazırlanarak yapılmıştır. Thermal Gravimetric Analizler (TGA, Shimadzu, Japan) oda sıcaklığı ile 500°C arasında 10°C/dk ısıtma oranında ve kuru nitrojen atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Nitrojenin akış oranı 40 ml/dk olup deneyler sırasında sabit tutulmuştur.

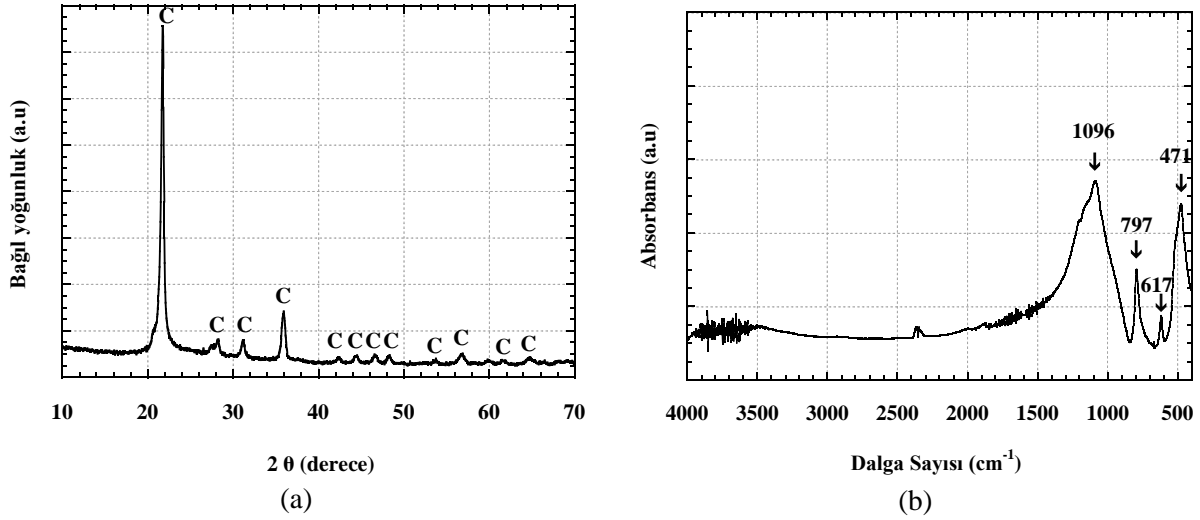
2. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Kalsine edilmiş diyatom kabukları genellikle silindirik, radyal simetrik (centric) kısa tüp görünümünde olup, kabukların üzerinde kabuk eksenine paralel şekilde sıralanmış yaklaşık 300-500nm çapında gözenekler bulunmaktadır. Diyatomitlerin bir kenarı dışa doğru çıkıntılı (outer rim) dairesel bir boşluktan oluşurken, diğer kenarı kapalıdır. Kapalı kısım gözenekli ve kenar kısımlarında parmağa benzer (finger like) çıkıntılara sahiptir (Şekil 1 (a)). Tanecik boyut dağılımına göre diyatomit örneklerinin % 90’ı 84,8 µm ve % 10’u 9,8 µm değerinin altında tanecik boyutuna sahip iken, ortalama parçacık boyutu ise 37,5 µm’ dur. Şekil 1(b)’de tanecik boyut dağılımı eğrisindeki iki farklı dağılım, üretici tarafından uygulanan kalsinasyon işleminin sonucunda kırılarak nispeten boyutu düşen diyatom kabuklarından kaynaklanabilir.



Şekil 1. Diyatomit örneklerin (a) SEM görüntüsü ve (b) Tanecik boyut dağılımı.

Diyatom kabuklarının XRD analizi geniş ölçekte kristobalite veya tetragonal silikayı göstermektedir. Bu yapı düzenli sıralanmış kristobalitten oluşan Opal C yapısına uygunluk göstermektedir (Yuan vd., 2004) (Şekil 2(a)). Diyatomitin FTIR analizinde temel titreşim frekans absorpsiyonları 1096, 797 ve 471 cm⁻¹ aralığındadır. 1076-1100 cm⁻¹ aralığındaki pik anti-simetrik Si-O-Si bağlarındaki titreşimleri, 750-850 cm⁻¹ aralığındaki pik ise simetrik Si-O-Si bağlarındaki titreşimleri göstermektedir. Si-O-Si yapısını ifade eden 617 ve 471 cm⁻¹ aralığındaki piklerden 617cm⁻¹ dalga sayısındaki pik diyatomitin kristal yapısından kaynaklanmaktadır (Şekil 2 (b)).



Şekil 2. Diyatomit örneklerin (a) XRD, (b) FTIR analizleri.

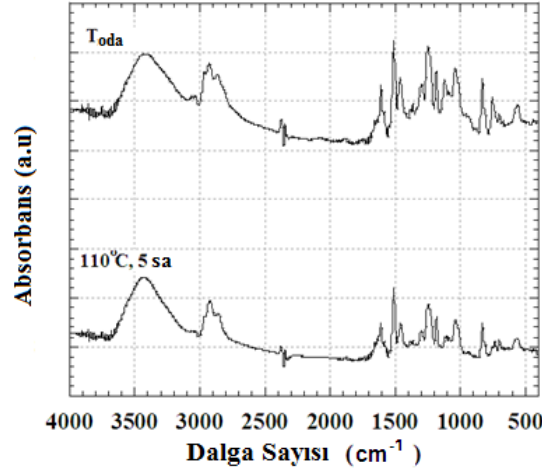
XRF analizi XRD sonuçlarını doğrular şekilde diyatomitlerin % 88.16 oranda silika ve az miktarda çeşitli oksit yapılardan oluştuğunu göstermektedir (Çizelge 1). Analizler sırasında kızdırmazlık kaybı 1 olarak alınmıştır.

Çizelge 1. Diyatomitin kimyasal birleşimi

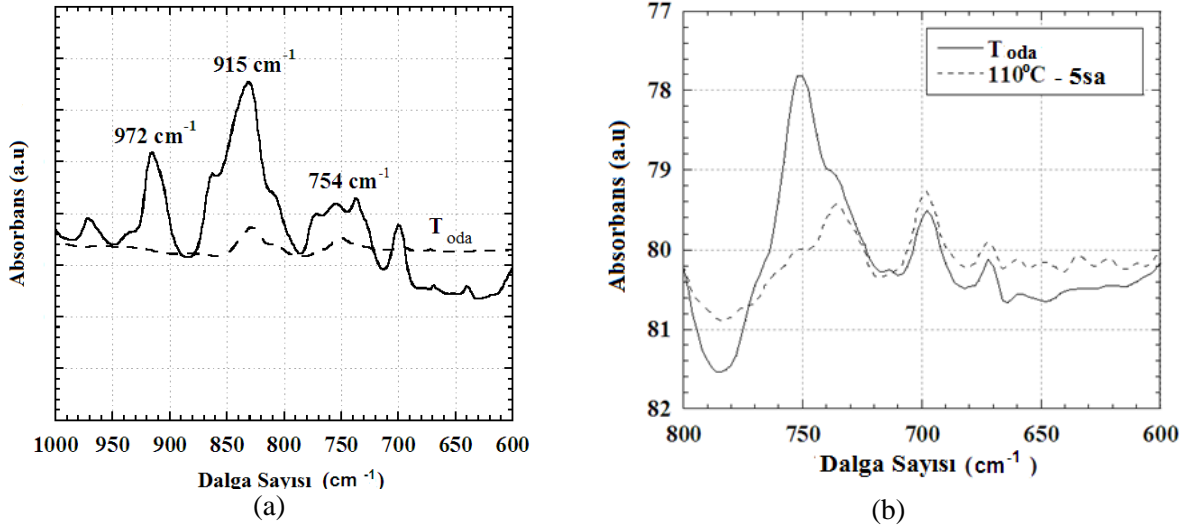
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | TiO ₂ | Na ₂ O | P ₂ O ₅ | MnO | K ₂ O | Cr ₂ O ₃ |
|-----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|------|------------------|-------------------|-------------------------------|--------|------------------|--------------------------------|
| %miktarda | 88.16 | 5.02 | 1.83 | 0.6 | 0.41 | 0.19 | 2.78 | 0.02 | <0.002 | 0.031 | 0.084 |

Diyatomit katkılı epoksi numunelerin kurlenme davranışı FTIR analizleri ile belirlenmiştir. Şekil 3' de bir gün oda sıcaklığında kurlenmiş ve 5 saat 110 °C'de ikinci defa kurlenmiş epoksi örneklere ait FTIR grafikleri verilmiştir. Her iki örneğe ait FTIR pikleri oldukça benzerdir. Her iki analizde bulunan en güçlü absorpsiyon -OH titreşimini gösteren 3380 cm⁻¹ dalga sayısındaki piktir. 1510 ve 830 cm⁻¹ pikleri ise p-phenylene gruplarından kaynaklanmaktadır (Fraga vd., 2008). 1600, 1500, and 1450 cm⁻¹ dalga sayısındaki pikler aromatik C=C bağ titreşiminin, 1000-1200 cm⁻¹ aralığındaki pikler ise aromatik halkadaki hidrojen atomunun düzlemdeki şekil değiştirmesinden kaynaklanan titreşimin absorpsiyonunu vermektedir (Harada vd., 2003). OH hidroksil gruplarına ait pik ise 1292 cm⁻¹ civarındadır. Epoksi grubunun farklı titreşim absorpsiyonları 760, 915 ve 970 cm⁻¹ civarındadır ve kurlenme sonrası bu piklerde azalma görülür (Fraga vd., 2008). Bu piklerin kademeli düşmesi epoksi halkalarının açılmasını gösterir (Ramis vd., 2004; Fraga vd., 2001). Şekil 4 (a) oda sıcaklığında 24 sa kurlenme işleminden önce ve sonra epoksi örneklere ait FTIR spektrumlarını vermektedir. Anlatıldığı gibi kurlenme sonrası epoksi grubuna ait piklerin şiddetinde azalma görülmektedir. 915 cm⁻¹ dalga sayısındaki pik şiddetinin büyük ölçüde azalması epoksi polimerizasyonunu ile ilgili olup, epoksi örneklerin büyük ölçüde oda sıcaklığında kurlendiğini göstermektedir. Uygulanan ikinci kurlenme işleminin etkisi ise Şekil 4(b) de görülmektedir. Bu işlem sonrası 760 cm⁻¹ pik şiddetinin azalması epoksi kurlenme reaksiyonunun devam ettiğini göstermektedir. Diyatomit katkılı epoksi numunelere ait FTIR analizleri Şekil 5 de görülmektedir. Kütlece % 7 ve % 21 diyatomit katkılı epoksi örneklere ait FTIR diyagramlarında 1000-1200 cm⁻¹, 618-450 cm⁻¹ civarındaki frekans bandındaki genişleme diyatomitin epoksi yapıya eklenmesinden kaynaklanan silikon oksit ağını

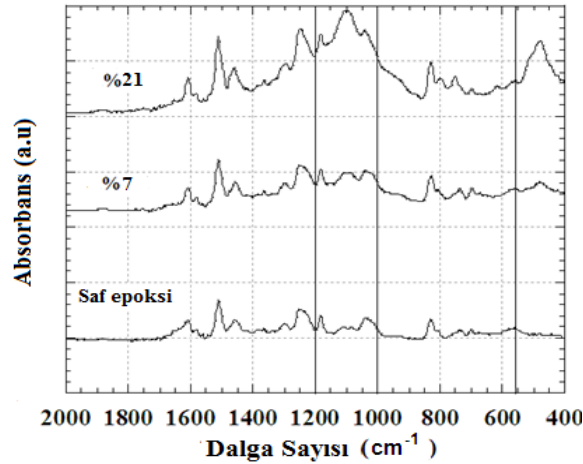
göstermektedir. FTIR sonuçlarından epoksi matris içerisinde bulunan silikon oksit yapının epoksinin kürleşme davranışına negatif etki göstermediğini söyleyebiliriz.



Şekil 3. Oda sıcaklığında kürlenmiş ve 5 sa 110 °C de ikinci defa kürlenmiş epoksi örneklerin FTIR davranışı

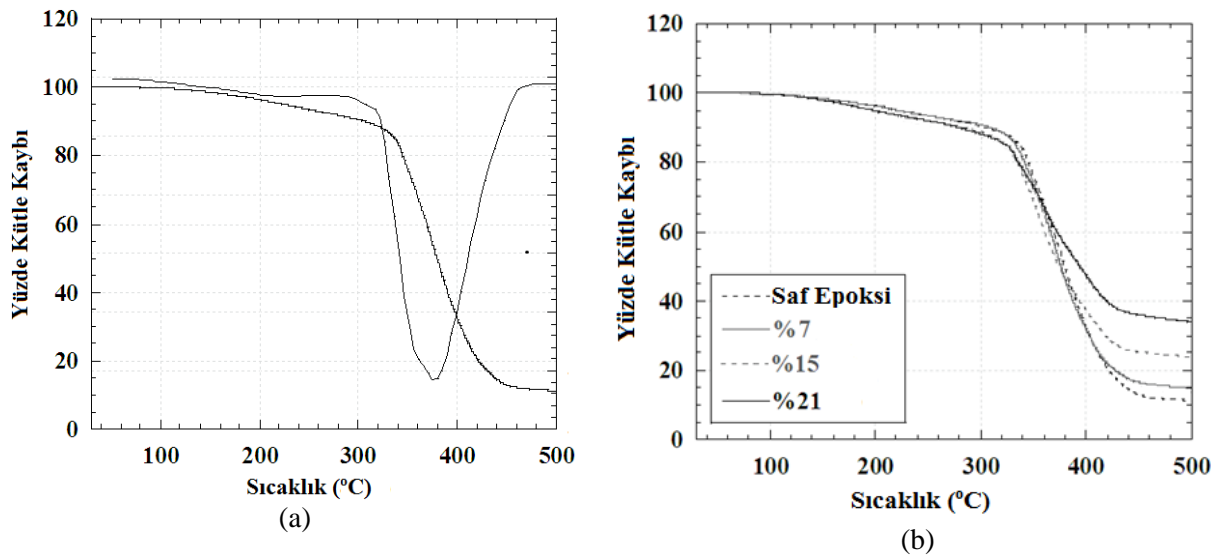


Şekil 4. Epoksi grubunun karakteristik piklerinin kürleşme sonrası durumu



Şekil 5. Saf ve kütlece % 7,21 diyatomit katkılı epoksi örneklerin FTIR analizi

Saf ve diyatomit takviyeli epoksi örneklerin termal kararlılıkları TGA eğrileri alınarak belirlenmiştir (Şekil 6). Saf epoksinin termogravimetrik analiz sonucunda oluşan ağırlık kaybı 300 ile 470 °C sıcaklıkları arasındaki ana bozunmadan meydana gelmiştir ve yaklaşık % 90 civarındadır (Şekil 6 (a)). Diyatomit takviyeli örnekler için TGA eğrilerine göre bozunma sıcaklık aralığı değişmemekte ve esas bozunma saf epoksinin bozunmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 6 (b)). Epoksinin bozunmaya başlama sıcaklığı (IDT) 372 °C olarak belirlenmiştir. Saf ve diyatomit katkıli epoksi örnekler için IDT ve farklı kütle kaybındaki bozunma sıcaklıkları Çizelge 2’de verilmiştir. Bozunmaya başlama sıcaklıkları açısından incelendiğinde % 21 diyatomit takviyeli epoksinin IDT değeri yaklaşık 10 °C düşmektedir yani termal olarak daha düşük kararlılık göstermektedir. Yüzde 10 ve 50 kütle kaybında saf epoksi ile % 7,15 diyatomit takviyeli örneklerin bozunma sıcaklıkları değişmezken, % 21 diyatomit takviyeli kompozitlerin sıcaklığında sırasıyla 15 ve 21 °C artış gözlenmiştir.



Şekil 6. (a) Saf epoksi, (b) Diyatomit katkıli epoksi örnekler için TGA eğrileri

Çizelge 2. Saf ve diyatomit katkıli epoksi numunelerin TGA verileri

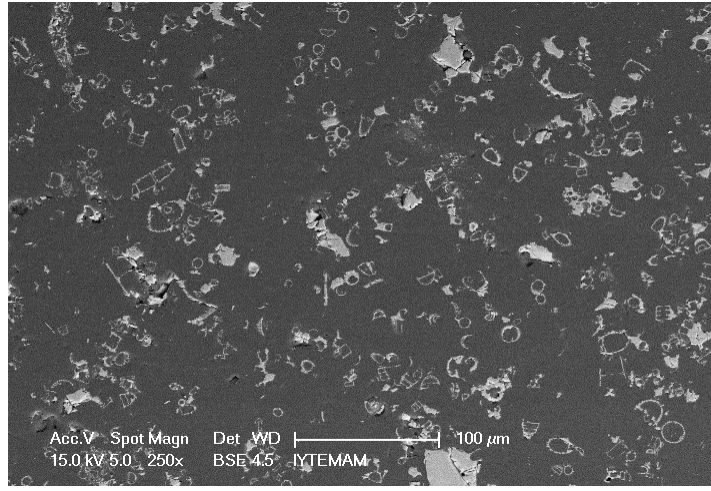
| Örnek | IDT(°C) | % Kütle kaybındaki sıcaklık (°C) | |
|-----------------------|---------|----------------------------------|-------|
| | | % 10 | % 50 |
| Saf epoksi | 372.8 | 307.3 | 374.8 |
| Diyatomit katkıli (%) | 7 | 371.6 | 371.0 |
| | 15 | 366.3 | 375.8 |
| | 21 | 362.3 | 395.5 |

Epoksi örneğin 500 °C’ de kütle kaybı % 88.97 civarındadır ve bu durum epoksi ile sertleştiricinin bozunma sıcaklığı arasındaki farklılıktan kaynaklanabilir. Bu sıcaklık değerinde artık epoksi kütlesi (% 11.03) referans olarak alındığında diyatomit katkıli numunelerin bu sıcaklıktaki kütle değerleri bize diyatomitlerin epoksi içerisinde dağılımı hakkında bilgi verebilir. Termal bozunma eğrilerinden hesaplanan diyatomitlerin epoksi içerisindeki yüzde kütle dağılımı Çizelge 3’de verilmiştir. Yüzde 7 diyatomit takviyeli örneklerin dışında yüzde 15 ve 21 diyatomit takviyeli örneklerin üretim ve TGA analizlerinden elde edilen yüzde değerleri oldukça uyumludur. Bu durum diyatomitlerin epoksi içerisinde homojen dağıldığını göstermektedir.

Çizelge 3. Diyatomit katkılı epoksi numunelerin yüzde kütle miktarları

| | Yüzde Diyatomit Kütlesi | |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------|
| | Üretimde katılan | Termogravimetrik analiz |
| Diyatomit miktarı (%) | 7 | 3.5 |
| | 15 | 14.75 |
| | 21 | 20.86 |

TGA sonuçları ile uyumluluk sağlamak amacı ile % 15 diyatomit katkılı epoksi örnekler kesilmiş, yüzeyi parlatılmış ve SEM resimlerine bakılmıştır. Şekil 7, diyatomitlerin epoksi içerisinde iyi bir dağılım sağladığı doğrulamaktadır. Ayrıca diyatom kabuklarının mikron boyuttaki gözeneklerinin tamamen epoksi ile dolduğu ve epoksi ile diyatomlar arasında iyi bir mekanik birleşme sağlandığı görülmektedir.



Şekil 7. Diyatomit (% 15) takviyeli epoksi örneğe ait SEM görüntüsü

3. SONUÇLAR

Sonuç olarak, diyatomit epoksi içerisinde başarılı bir şekilde takviye elemanı olarak kullanılmış ve epoksi ile kabuklar arasında kabukların morfolojik yapısından dolayı iyi bir birleşme sağlanmıştır. FTIR davranışlarına bakıldığında saf epoksinin başarılı bir şekilde kürlendiği ve diyatomit katkısının epoksinin kürlenme davranışını olumsuz etkilemediği gözlenmiştir. TGA eğrileri ve SEM resimleri % 15 ve % 21 diyatomit takviyeli epoksi kompozitlerin epoksi içerisinde homojen dağıldığını doğrulamıştır. Yine % 21 diyatomit katkısı ile % 10 ve % 50 kütle kaybında epoksinin termal kararlılığında az miktarda artış gözlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın bir kısmı 106M186 nolu proje kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Almqvist N., Delamo Y., Smith B. L., Thomson N. H., Bartholdson A., Lal R., Brzezinski M., Hansma P. K. (2001): "Micromechanical and structural properties of a pennate diatom investigated by atomic force microscopy", *Journal of Microscopy-Oxford*, Cilt 202, No. 3, s. 518:532.
- Drum R.W., Gordon R. (2003): "Star Trek replicators and diatom nanotechnology", *Trends in Biotechnology*, Cilt 21, No. 8, s. 325:328.
- Fraga F., Burgo S., Nunez E. R. (2001): "Curing kinetic of the epoxy system BADGE n=0/1,2 DCH by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)", *Journal of Applied Polymer Science*, Cilt 82, No. 13, s. 3366:3372.
- Fraga F., Vazquez E. C., Rodriguez-Nunez E., Martinez-Ageitos J. M. (2008): "Curing kinetics of the epoxy system diglycidyl ether of bisphenol A/isophoronediamine by Fourier transform infrared spectroscopy", *Polymers for Advanced Technologies*, Cilt 19, No.11, s.1623:1628.
- Gaddis C. S., Sandhage K. H. (2004): "Freestanding microscale 3D polymeric structures with biologically-derived shapes and nanoscale features", *Journal of Materials Research*, Cilt 19, No.9, s. 2541:2545.
- Goren R., Baykara T., Marsoglu M., (2002): "Effects of purification and heat treatment on pore structure and composition of diatomite. *British Ceramic Transactions*", Cilt 101, No.4, s. 177:180.
- Hamm C. E., Merkel R., Springer O., Jurkojc P., Maier C., Pechtel K., Smetacek V. (2003): "Architecture and material properties of diatom shells provide effective mechanical protection", *Nature*, Cilt 421, No.6925, s. 841:843.
- Harada M., Morimoto M., Ochi M. (2003): "Influence of Network Chain Orientation on the Mechanical Property of Epoxy Resin Filled with Silica Particles", *Journal of Applied Polymer Science*, Cilt 87, No.5, s. 787:794.
- Losic D., Mitchell J. G., Voelcker N. H. (2005): "Complex gold nanostructures derived by templating from diatom frustules", *Chemical Communications*, No.39, s. 4905:4907.
- Ramis X., Salla J. M., Mas C., Mantecon A., Serra A. (2004): "Kinetic study by FTIR, TMA, and DSC of the curing of a mixture of DGEBA resin and gamma-butyrolactone catalyzed by ytterbium triflate", *Journal of Applied Polymer Science*, Cilt 92, No.1, s. 381:393.
- Round F.E., Crawford R.M., Mann D.G. (1990): "The Diatoms. Biology and Morphology of the Genera", Cambridge University Press, Cambridge.
- Sandhage K. H., Allan S. M., Dickerson M. B., Gaddis C. S., Shian S., Weatherspoon M. R., Cai Y., Ahmad G., Haluska M. S., Snyder R. L., Unocic R. R., Zalar F. M., Zhang Y. S., Rapp R. A., Hildebrand M., Palenik B. P. (2005): "Merging biological self-assembly with synthetic chemical tailoring: The potential for 3-D genetically engineered micro/nano-devices (3-D GEMS)", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Cilt 2, No.4, s. 317:326.
- Tasdemirci A., Yuksel S., Karsu D., Gulturk E., Hall I. W., Guden M. (2008): "Diatom frustule-filled epoxy: Experimental and numerical study of the quasi-static and high strain rate compression behavior", *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, Cilt 480, No.1-2, s. 373:382.
- Vrieling E. G., Beelen T. P. M., Van Santen R. A., Gieskes, W. W. C. (1999): "Diatom silicon biomineralization as an inspirational source of new approaches to silica production. *Journal of Biotechnology*", Cilt 70, No.1-3, s. 39:51.

- Wee K. M., Rogers T. N., Altan B. S., Hackney S. A., Hamm C. (2005): "Engineering and medical applications of diatoms", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Cilt 5, No.1, s. 88:91.
- Werner D. (1977): "The Biology of Diatoms", University of California Press, Berkeley, CA.
- Yuan P., He H.P., Wu D.Q., Wang D.Q., Chen, L.J. (2004): "Characterization of diatomaceous silica by Raman spectroscopy", *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Cilt 60, s. 2941:2945.
- Zhao J. P., Gaddis C. S., Cai Y. Sandhage K. H. (2005): "Free-standing microscale structures of nanocrystalline zirconia with biologically replicable three-dimensional shapes", *Journal of Materials Research*, Cilt 20, No.2, s. 282:287.