



## Nghiên cứu chế tạo và khảo sát tính chất của vật liệu nanocompozit $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ bằng phương pháp sol-gel

### Synthesis and Characterization of $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Nanocomposite via Sol-gel Method

Hà Thu Hương<sup>1,2,3</sup>, Hồ Xuân Năng<sup>2,3</sup>, Phạm Anh Tuấn<sup>2,3</sup>, Phạm Thành Huy<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Viện tiên tiến khoa học và công nghệ (AIST), Đại học Bách khoa Hà Nội (HUST), Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam.

<sup>2</sup> Trường Đại học Phenikaa, Yên Nghĩa, Hà Đông, Hà Nội, Việt Nam.

<sup>3</sup> Trung Tâm Polyme, Công ty Cổ Phần Tập đoàn Phương Hoàng Xanh A&A, 167, Hoàng Ngân, Trung Hòa, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam.

\*Email: [huonght@phenikaa.com](mailto:huonght@phenikaa.com), [huonght.vcs@gmail.com](mailto:huonght.vcs@gmail.com)

#### ARTICLE INFO

Received: 19/5/2021

Accepted: 10/7/2021

Published: 15/10/2021

#### Keywords:

Nanocomposite,  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , thin film, transparent, hardness in Mohs scale

#### ABSTRACT

$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanocomposite has been successfully synthesized by a sol-gel method and eight-layers films on quartz substrates were prepared by a spin coating technique. This work investigated the effect of the  $\text{Ti}^{4+}/\text{Al}^{3+}$  ratio and annealed temperature on the Anatase and Rutile phase transition of  $\text{TiO}_2$  in  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanocomposite, transmittance of thin films in the visible region, and hardness of thin film. FESEM images show that the surface of the  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanocomposite thin film at the molar ratio of  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3=7:3$  is relatively homogeneous and crack-free with the thickness 190 nm.  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanocomposite thin films are highly transmittance (until 90%) in the visible light shown by UV-vis spectra. XRD patterns of  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanocomposite patterns are annealed in the air at temperature from 85 to 900 °C revealed that, the anatase phase of  $\text{TiO}_2$  is formed at temperature of about 700 °C, when temperature increase to 900 °C, the anatase phase changes to rutile phase.

#### Giới thiệu chung

Trong những năm gần đây, công nghệ màng mỏng được các nhà nghiên cứu cũng như công nghiệp quan tâm nghiên cứu và phát triển với nhiều mục đích khác nhau như làm lớp bảo vệ để chống tia cực tím, ăn mòn, chống cào xước bề mặt, và tự làm sạch.... Để thỏa mãn điều kiện sử dụng làm lớp phủ bảo vệ trên bề mặt, vật liệu phải có độ bám dính tốt với bề mặt vật liệu được phủ, độ truyền qua vùng nhìn thấy tốt (85 – 90%), hấp thụ vùng tia cực tím (UVA, khoảng 300–

400 nm), và độ bền cào xước tốt [1–5]. Có nhiều vật liệu được sử dụng để làm lớp phủ bảo vệ như vật liệu polyme, ceramic, compozit hữu cơ, vô cơ. So với các vật liệu đã nêu, vật liệu compozit vô cơ có các ưu điểm như bền với nhiệt, độ bền cào xước tốt, kết hợp các tính chất vật lý và hóa học của vật liệu nền và vật liệu gia cường ở kích thước nano, kết quả làm cho vật liệu nanocompozit vô cơ có nhiều ưu điểm nổi bật hơn [2,5,7].  $\text{TiO}_2$  ở kích thước nano là một chất bán dẫn có các tính chất thú vị như hấp thụ ánh sáng ở vùng UV (do có độ rộng vùng cấm rộng), có hoạt tính quang

xúc tác, tự làm sạch [8–10].  $Al_2O_3$  là một oxit được sử dụng rất nhiều trong công nghiệp, hàng không và đời sống hàng ngày vì có các ưu điểm như: độ cứng cao, khó bị oxy hóa và bền nhiệt [11,12]. Seyyed Alireza Oliaee và đồng sự đã tổng hợp màng mỏng nanocomposit  $TiO_2-Al_2O_3$  bằng phương pháp nhúng phủ để tăng cường độ cứng và bảo vệ bề mặt kim loại. [13] Màng mỏng  $TiO_2-Al_2O_3$  được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel định hướng ứng dụng cảm biến khí. [14] Hoặc màng  $TiO_2-Al_2O_3$  được tổng hợp bằng phương pháp lắng đọng nguyên tử, có độ truyền qua cao. [15] Tuy nhiên, màng nanocomposit  $TiO_2-Al_2O_3$  chưa được nghiên cứu một cách có hệ thống về sự ảnh hưởng của nhiệt độ, tỉ lệ mol  $Ti^{4+}/Al^{3+}$  đến các tính chất của màng mỏng nanocomposite  $TiO_2-Al_2O_3$ .

Trong nghiên cứu này, màng mỏng nanocomposit  $TiO_2-Al_2O_3$  được chế tạo bằng phương pháp sol-gel, sau đó quay phủ lên đế thạch anh để khảo sát các tính chất. Tỉ lệ mol của  $TiO_2/Al_2O_3$  được khảo sát nhằm mục đích xác định ảnh hưởng của tỉ lệ  $Ti^{4+}/Al^{3+}$  đến tính chất của màng mỏng tạo thành. Vật liệu nanocomposit  $TiO_2-Al_2O_3$  được nghiên cứu ở các nhiệt độ nung khác nhau để xác định nhiệt độ chuyển pha gồm pha Anatase và Rutile của  $TiO_2$ . Hình thái bề mặt, độ dày màng, cấu trúc tinh thể, tính chất quang và độ cứng thang Moh của vật liệu nanocomposit  $TiO_2-Al_2O_3$  cũng được nghiên cứu và phân tích trong công trình này.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

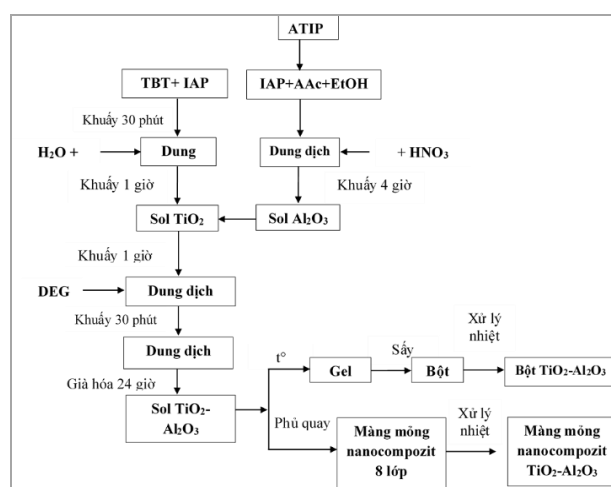
### Hóa chất

Tetrabutyl titanat (TBT, 98% Sigma Aldrich), Aluminium triisopropoxide (ATIP,  $\geq 98\%$ , Sigma Aldrich) được sử dụng làm tiền chất. Isopropanol (IPA, 99,7%, Fisher Scientific), etanol (EtOH, 99,7%, Xilong Scientific) được sử dụng làm dung môi. axit acetic (Aac, 99,5%, Fisher Scientific),  $HNO_3$  (99,5%, Xilong Scientific), nước cất 2 lần.

### Quy trình tổng hợp nanocomposit $TiO_2-Al_2O_3$

Quy trình chế tạo các mẫu màng mỏng và mẫu bột nanocomposit  $TiO_2-Al_2O_3$  được thực hiện theo sơ đồ trình bày ở hình 1. với các bước như sau: TBT được phân tán trong dung dịch IPA bằng máy khuấy từ trong 30 phút, sau đó thêm  $HNO_3$  vào dung dịch và tiếp tục khuấy trong thời gian 1 giờ, tỉ lệ mol TBT:IPA: $HNO_3$ : $H_2O$  = 1:50:2:5 để thu được sol  $TiO_2$ . ATIP được phân tán trong hỗn hợp dung môi IPA,

EtOH, Aac với tỉ lệ mol ATIP:IPA:EtOH:Aac = 1:40:40:25, khuấy hỗn hợp trong 4 giờ để thu được dung dịch sol  $Al_2O_3$ . Nhỏ từ từ dung dịch sol  $Al_2O_3$  vào dung dịch sol  $TiO_2$  theo các tỉ lệ mol TBT:ATIP trình bày trong Bảng 1, tiếp tục khuấy hỗn hợp trong thời gian 1 giờ, sau đó thêm chất đệm DEG và khuấy trong thời gian 30 phút để thu được dung dịch sol trong suốt. Dung dịch sol sau đó được già hóa ở nhiệt độ phòng 24 giờ và để tiến hành tạo màng 8 lớp trên đế thạch anh bằng phương pháp quay phủ. Sau khi quay phủ, màng mỏng nanocomposit  $TiO_2-Al_2O_3$  được nung ở các nhiệt độ 600, 700, 800 và 900 °C trong không khí, thời gian 3 giờ. Đối với mẫu bột, tiến hành sấy khô ở 85 °C, sau đó thiêu kết ở các nhiệt độ 600, 700, 800 và 900 °C, trong không khí, thời gian 3 giờ [6,14].



Hình 1: Quy trình chế tạo mẫu nanocomposit  $TiO_2-Al_2O_3$  theo phương pháp sol-gel

Bảng 1: Mẫu vật liệu nanocomposit x% $TiO_2$ -y% $Al_2O_3$

Tên mẫu	TBT (Tỷ lệ mol,%)	ATIP (Tỷ lệ mol, %)
TA55	50	50
TA64	60	40
TA73	70	30
TA82	80	20
TA91	90	10

### Phương pháp phân tích

Hình thái bề mặt, thành phần các nguyên tố trong mẫu được phân tích bởi phương pháp hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM, JEOL JSM-7600F, Nhật Bản). Cấu trúc tinh thể của vật liệu nanocomposite được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (D8-Advance, Bruker-Đức). Cấu tạo và đặc tính của vật liệu được xác định bằng phổ Raman (Macroraman, Horiba, Nhật bản). Tính chất quang của màng được nghiên cứu bằng phổ UV-vis truyền qua và hấp thụ

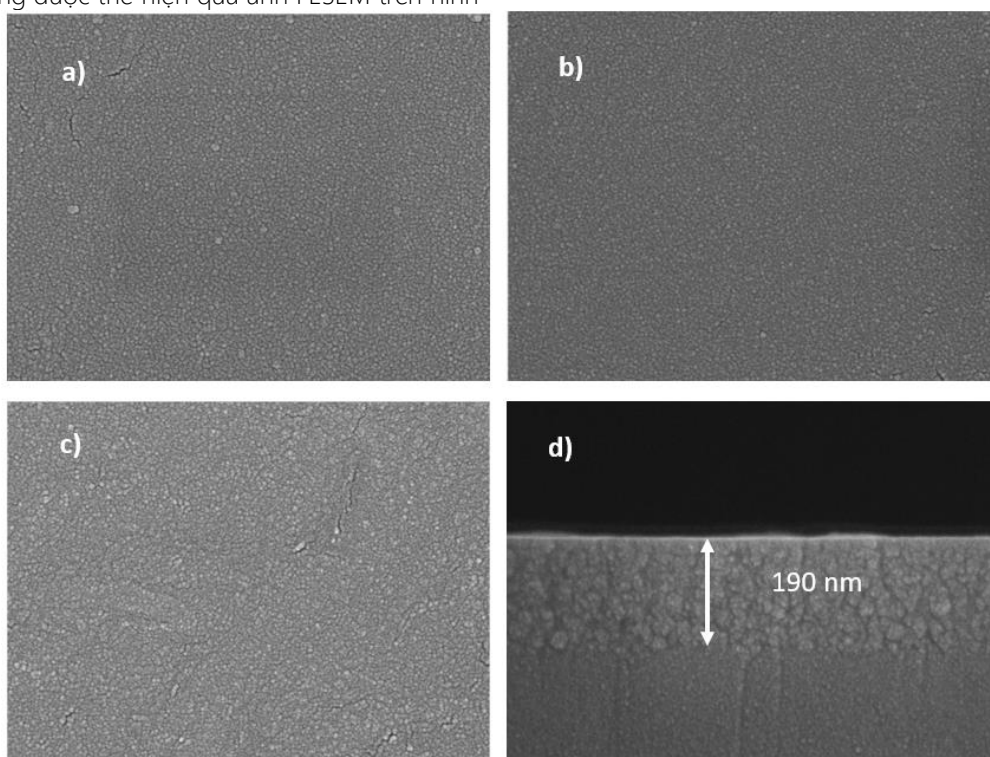
(JASCO V-750, Nhật bản). Độ cứng của màng được xác định bằng phương pháp đo độ cứng thang Moh (Barbeel, Đức).

## Kết quả và thảo luận

### Ảnh FESEM

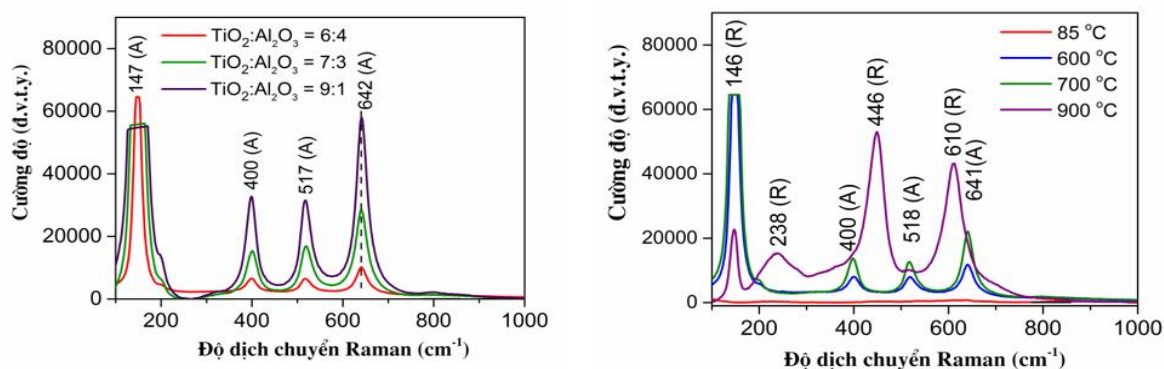
Hình thái bề mặt của màng nanocompozit  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  = x:y với các tỉ lệ khác nhau (x:y = 6:4, 7:3, 9:1) được nung trong không khí ở nhiệt độ 700 °C, 3 giờ, và ảnh mặt cắt ngang được thể hiện qua ảnh FESEM trên hình

2. Quan sát hình 2a, c, tương ứng với các mẫu màng nanocompozit có tỷ lệ mol  $\text{TiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$  = 6:4 và 9:1 nhận thấy, bề mặt màng hình thành các hạt phân bố tương đối đồng nhất, tuy nhiên có xuất hiện một số vết nứt. Đối với mẫu màng mỏng nanocompozit có tỷ lệ mol  $\text{TiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$  = 7:3, hình thái bề mặt của màng nanocompozit  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  đồng nhất, không xuất hiện vết nứt và các hạt phân bố đều (hình 2b). Chiều dày của màng nanocompozit  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ở tỷ lệ mol  $\text{TiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$  = 7:3 khoảng 190 nm theo kết quả phân tích FESEM-Cross section được trình bày trên hình 2d.



Hình 2: Ảnh FESEM của màng  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ở các tỉ lệ mol khác nhau (a)  $\text{TiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$  = 6:4 (b)  $\text{TiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$  = 7:3 (c)  $\text{TiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$  = 9:1 (d) chiều dày của màng nanocompozit ở tỷ lệ mol  $\text{TiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$  = 7:3

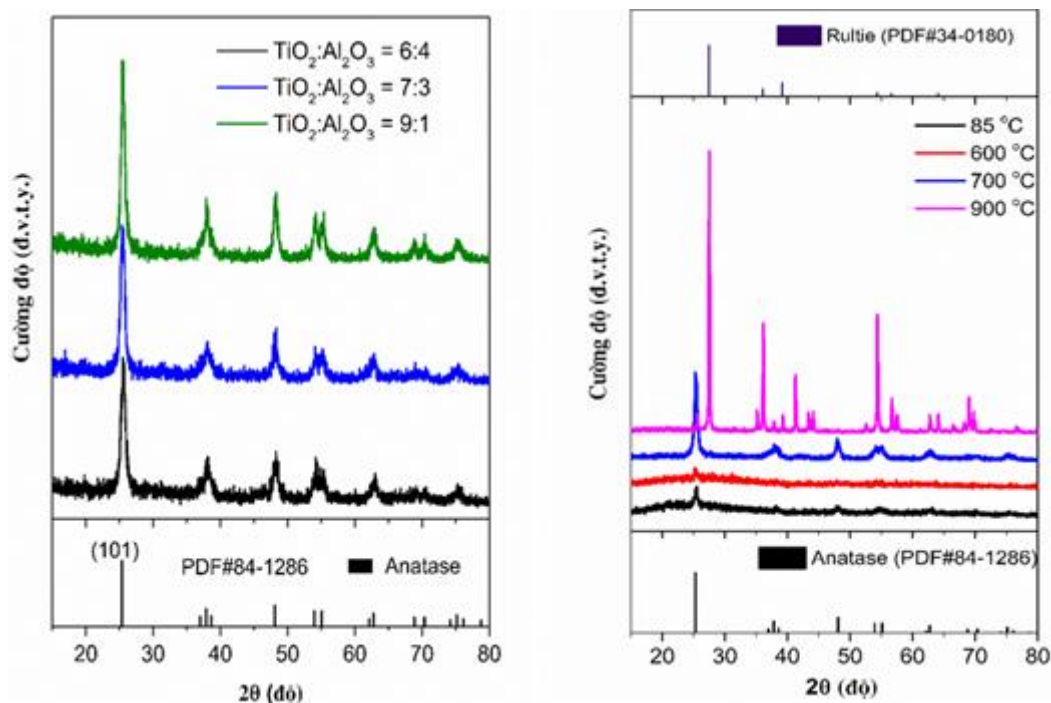
### Phổ Raman



Hình 3: Phổ Raman của mẫu bột nanocompozit  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (a) ở các tỉ lệ mol khác nhau, được nung ở 700 °C, (b) ở tỉ lệ 7:3 được nung ở các nhiệt độ khác nhau, trong không khí, thời gian 3 giờ

Hình 3a là phổ Raman của mẫu bột nanocompozit  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  với các tỉ lệ mol khác nhau ( $\text{TiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3 = 6\text{:}4, 7\text{:}3, 9\text{:}1$ ) được nung ở nhiệt độ  $700\text{ }^\circ\text{C}$  trong không khí, thời gian 3 giờ. Từ hình 3a có thể thấy, phổ Raman của mẫu bột ở các tỉ lệ mol  $\text{TiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$  khác nhau đều có các đỉnh đặc trưng của pha Anatase  $\text{TiO}_2$  tại các đỉnh  $147, 400, 517, 642\text{ cm}^{-1}$  [1,8]. Khi tăng tỉ lệ mol  $\text{TiO}_2$  lên thì cường độ của các đỉnh tăng. Hình 3b là phổ Raman của mẫu bột nanocompozit  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ở tỉ lệ mol 7:3 được nung trong không khí ở các nhiệt độ  $85, 700, 900\text{ }^\circ\text{C}$  trong 3 giờ. Quan sát phổ Raman trên hình 3b nhận thấy, ở nhiệt độ  $85\text{ }^\circ\text{C}$ , mẫu chưa có các đỉnh đặc trưng của vật liệu. Khi tăng nhiệt độ lên  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , xuất hiện các đỉnh ở vị trí  $146, 400, 518, \text{ và } 641\text{ cm}^{-1}$ . Nhiệt độ  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , các đỉnh này có cường độ mạnh hơn, đây là các đỉnh đặc trưng cho pha Anatase  $\text{TiO}_2$ ,<sup>[1,8]</sup> bên cạnh đó, ở nhiệt độ này, phổ Raman của mẫu nanocompozit  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  còn xuất hiện đỉnh có cường độ yếu tại  $238\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho pha Rutile của  $\text{TiO}_2$ . Khi tăng nhiệt độ nung đến  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , phổ Raman xuất hiện các đỉnh đặc trưng của pha Rutile  $\text{TiO}_2$  ở  $146, 238, 446, 610\text{ cm}^{-1}$  [9].

#### Phổ XRD



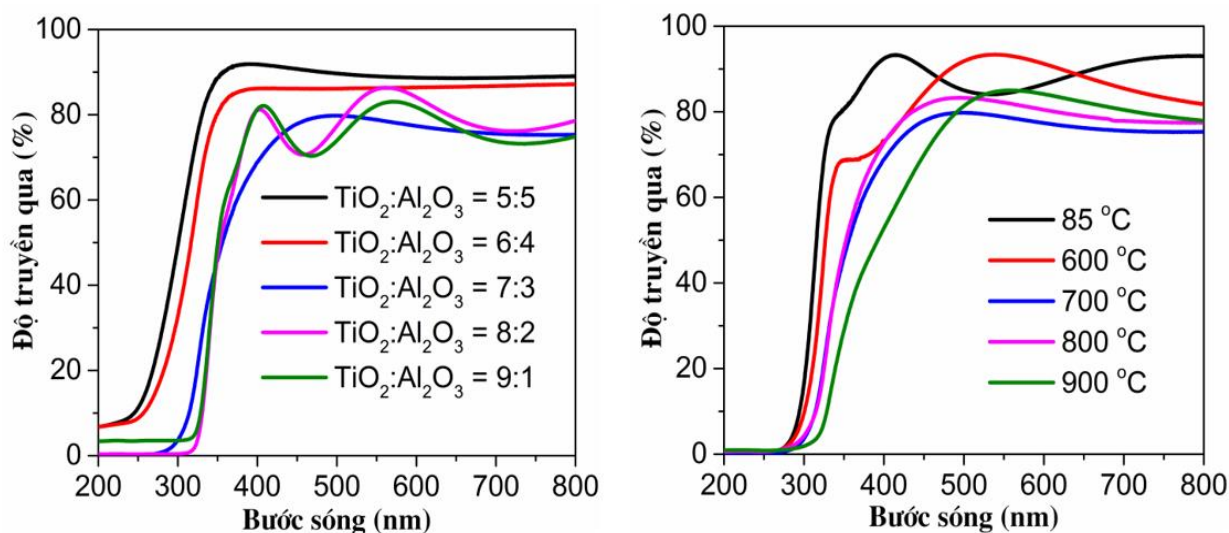
Hình 4: Giản đồ XRD của mẫu bột nanocompozit  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (a) ở các tỉ lệ khác nhau (b) ở các nhiệt độ khác nhau trong không khí, thời gian 3 giờ

#### Phổ UV-vis

Hình 4a là giản đồ XRD của mẫu nanocompozit  $x\text{TiO}_2\text{:yAl}_2\text{O}_3$  được nung ở  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , ở các tỉ lệ mol khác nhau ( $x\text{:y} = 6\text{:}4, 7\text{:}3, 9\text{:}1$ ). Từ hình 4a nhận thấy, giản đồ XRD của các mẫu bột đều xuất hiện các đỉnh đặc trưng của pha Anatase ở góc  $2\theta = 25.5^\circ, 38.6^\circ, 48^\circ, 53^\circ, 55^\circ$ , tương với các mặt tinh thể (101), (004), (200), (105), (211) (theo thẻ chuẩn PDF#84-1286). Tuy nhiên, khi tăng tỷ lệ mol  $\text{TiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$  từ 6:4 lên 7:3 và 9:1, cường độ của các đỉnh đặc trưng của pha Anatase tăng lên rõ rệt. Hình 4b thể hiện giản đồ XRD của mẫu nanocompozit với tỷ lệ mol  $\text{TiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3 = 7\text{:}3$  được nung ở nhiệt độ  $85, 600, 700, 900\text{ }^\circ\text{C}$ . Có thể thấy, ở nhiệt độ  $85\text{ và } 600\text{ }^\circ\text{C}$ , mẫu chưa hình thành pha tinh thể mà ở dạng vô định hình. Khi tăng nhiệt độ lên  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , mẫu nanocompozit  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  hình thành pha Anatase của  $\text{TiO}_2$  ở góc  $2\theta = 25.5^\circ, 38.6^\circ, 48^\circ, 53^\circ, 55^\circ$ , tương với các mặt tinh thể (101), (004), (200), (105), (211) (theo thẻ chuẩn PDF#84-1286). Tiếp tục tăng nhiệt độ lên đến  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , mẫu nanocompozit hình thành pha Rutile của  $\text{TiO}_2$  tương ứng với các mặt tinh thể (110), (101), (200), (111), (210), (211) and (220) (theo thẻ chuẩn PDF#34-0180). Khi tăng nhiệt độ, pha Anatase của  $\text{TiO}_2$  chuyển sang pha Rutile, kết quả này tương tự với một số công trình đã công bố [13,14].

Hình 5a) thể hiện phổ UV-vis của mẫu màng nanocompozit  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  được phủ lên đế thạch anh với các tỉ lệ mol  $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 5:5; 6:4; 7:3; 8:2; 9:1$ , được xử lý nhiệt ở  $700^\circ\text{C}$  và hình 5b) là phổ UV-vis của mẫu màng nanocompozit  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ở tỉ lệ mol  $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 7:3$  được nung trong không khí ở các nhiệt độ  $85, 600, 700, 800$  và  $900^\circ\text{C}$ , 3 giờ. Từ hình 5a nhận thấy, các mẫu màng nanocompozit có độ truyền qua tốt, khoảng khoảng 80 – 90% trong vùng ánh sáng nhìn thấy (từ 400 đến 800 nm). Đối với mẫu nanocompozit có tỉ lệ mol  $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 5:5$  và  $6:4$ , độ truyền qua

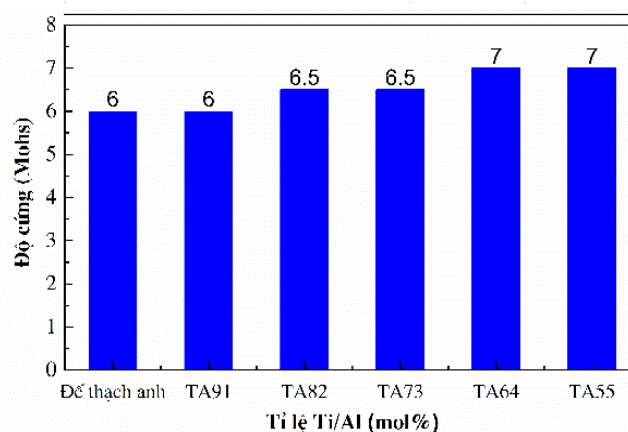
trong vùng nhìn thấy khoảng 90%. Tuy nhiên khi tăng tỉ lệ mol  $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 7:3; 8:2$  và  $9:1$  thì độ truyền qua giảm xuống mức ~85%. Quan sát hình 5b nhận thấy, khi tăng nhiệt độ nung, vùng hấp thụ của màng nanocompozit  $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 7:3$  dịch chuyển sang vùng ánh sáng nhìn thấy (từ 300 đến 500 nm). Kết hợp với kết quả phân tích phổ Raman và XRD, nguyên nhân của sự dịch chuyển vùng hấp thụ có thể là do khi tăng nhiệt độ, mẫu nanocompozit có sự chuyển pha từ pha Anatase sang pha Rutile, kết quả làm dịch chuyển vùng hấp thụ của vật liệu [13,16].



Hình 5: Phổ UV-vis của mẫu màng nanocompozit  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ở các tỉ lệ mol khác nhau nung ở  $700^\circ\text{C}$  (a) và của mẫu  $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 7:3$  nung ở các nhiệt độ khác nhau trong không khí, 3 giờ

### Độ cứng của màng mỏng nanocompozit

Hình 6 thể hiện độ cứng theo thang Moh của màng mỏng nanocompozit  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ở các tỉ lệ mol khác nhau, được nung ở  $700^\circ\text{C}$  trong không khí, 3 giờ. Từ hình 6 có thể thấy, mẫu đế thạch anh không được phủ màng có độ cứng thang Moh là 6, khi đế được phủ lớp màng mỏng nanocompozit  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  với tỉ lệ mol  $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 9:1; 8:2; 7:3; 6:4; 5:5$  độ cứng thang Moh đạt được tương ứng là 6,0; 6,5; 6,5; 7,0 và 7,0. Như vậy, khi tăng tỉ lệ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  trong màng phủ nanocompozit, độ cứng của lớp màng phủ được cải thiện, điều này có thể được giải thích là do kết quả của sự hình thành liên kết giữa các hạt nanocompozit và sự lấp đầy các lỗ trống/khe hở trên bề mặt màng nanocompozit làm tăng mật độ hạt nano trên bề mặt màng. Nhưng khi tiếp tục tăng hàm lượng  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , các đã vị trí lỗ trống đã bão hòa, kết quả là độ cứng của màng nanocompozit  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  không thay đổi. Từ các kết quả chứng tỏ rằng thành phần  $\text{Al}_2\text{O}_3$  là một chất gia cường cơ tính tốt cho màng nanocompozit  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



Hình 6: Độ cứng Moh của màng nanocompozit  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ở các tỉ lệ mol khác nhau, nung ở  $700^\circ\text{C}$ , trong không khí, 3 giờ

### Kết luận

Màng mỏng nanocompozit  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  với chiều dày khoảng 190 nm được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel và phủ quay 8 lớp lên đế thạch anh có bề mặt

đồng nhất, không nứt, và truyền qua tốt trong vùng ánh sáng nhìn thấy (90%). Ở nhiệt độ nung 700 °C, vật liệu nanocompozit TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có sự hình thành pha Anatase và bắt đầu hình thành pha tạp Rutil ở đỉnh đặc trưng 238 cm<sup>-1</sup> trên phổ Raman với cường độ yếu. Khi tăng nhiệt độ đến 900 °C, có sự chuyển pha sang pha Rutil của TiO<sub>2</sub>. Việc nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ Ti<sup>4+</sup>/Al<sup>3+</sup> và nhiệt độ đến sự hình thành pha và tính chất của hệ vật liệu nanocompozit TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có ý nghĩa quan trọng trong việc định hướng ứng dụng của vật liệu nanocompozit TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dạng màng mỏng làm lớp phủ bảo vệ cho nhiều loại vật liệu khác nhau như: vật liệu ốp lát (đá nhân tạo, đá tự nhiên), kính, ceramic, kim loại....

### Lời cảm ơn

Công trình này được tài trợ bởi quỹ Phát triển Chương trình nghiên cứu Độc lập cấp Quốc gia trong đề tài mã số ĐTĐL.CN-52/19. Nghiên cứu được thực hiện tại Viện tiên tiến khoa học và công nghệ (AIST), Đại học Bách Khoa Hà Nội, Trung tâm Polyme, CTCP Tập đoàn Phươg Hoàng Xanh A&A.

### Tài liệu tham khảo

1. L. Reyes, G. Manuel, G. Lizangela, B. R. Barbara, C. Roberto, J. Adv. Mater. Process 6 (2018) 1–15
2. S. Y. Seung, K. B. Yeon, Cho. N. Ihn, L. D. Yong, J. of Nanosci. and Nanotechnol. 15 (2017) 5228–5231 <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.10380>
3. T. A. Otitoju, A. L. Ahmad, and B. S. Ooi, J. Ind. Eng. Chem. 47 (2017) 19–40, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.12.016>
4. J. Godnjavec, J. Zabret, B. Znoj, S. Skale, N. Veronovski, P. Venturini, Prog. Org. Coatings 77 (2014) 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.08.001>
5. E. Medvedovski, Wear 249(9) (2001) 821–828. [https://10.1016/s0043-1648\(01\)00820-1](https://10.1016/s0043-1648(01)00820-1)
6. W. Zhang, R. Li, H. He, International J. of Photoenergy (2012) 1–7. <https://10.1155/2012/108175>
7. A. F. Lotus. Mater. Sci. Eng. B Solid-State, Mater. Adv. Technol 167 (2010) 55. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.01.027>
8. A. Duta, M. Visa, S. A. Manolache, M. Nanu, 2008 11th International Conference on Optimization of Electrical and Electronic Equipment (2008) 461–466.
9. O. Frank, M. Zukofova, B. Laskova, J. Kürti, I. Koltai, L. Kavan, Phys. Chem. Chem. Phys. 14(42) (2012) 14567. <https://doi.org/10.1039/C2CP42763J>
10. J. Strunk, W. C. Vining, A. T. Bell, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 16937. <https://doi.org/10.1021/jp100104d>
11. A. Akkaya, U. O., F. Z. Tepehan, Composites Part B: Engineering 58 (2014) 147–151. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.10.023>
12. S. H. Mousavi, M. H. Jilavi, M. Koch, E. Arzt, P. W. Oliveira, Adv. Eng. Mater 19 (2017) 1–7. <https://doi.org/10.1002/adem.201600617>
13. S. A. Oliaee, S. Naghibi, Int J. of Appl. Ceram. Technol. 15(3), (2018) 689–700. <https://doi.org/10.1111/ijac.12849>
14. M.R. Mohammadi, Mater Sci in Semicond. Process., 2 (2014) 711–718. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.07.051>
15. V. Dias, H. Maciel, M. Fraga, A. Lobo, R. Pessoa, F. Marciano, Materials 12(4) (2019) 682. <https://doi.org/10.3390/ma12040682>
16. M. P. Gonullu, H. Ates, Superlattices and Microstructures 142 (2020) 106529. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106529>
17. M. M. K. Rahman, M. Akter, M. K. Amin, M. Younus N. Chakraborty, J. of Polym and the Environ/26(8) (2018) 3371–3381. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106529>