Ph.D. értekezés tézisei

SZILÍCIUM-OXID ALAPÚ SZORBENSEK GÁZADSZORPCIÓS ÉS OLDATADSZORPCIÓS TULAJDONSÁGAI

dr. Szekeres Márta
okl. vegyész
egyetemi adjunktus

Szegedi Tudományegyetem
Kolloidkémiai Tanszék

Szeged
2003

I. Bevezetés, céliktűzések

A szilárd/folyadék (S/L) határfelületi adszorpciós megoszlási folyamatok pontos ismerete az alapkutatásban és az ipari alkalmazások területén is nagy jelentőségű. A folyadék fázis komponenseinek felületi sűrűsége, az adszorpciós réteg vastagsága - ami az S/L diszperziók termodinamikai tulajdonságait, kolloidstabilitását, a szuszpenziók szerkezeti tulajdonságait is döntően meghatározza - csak az adott adszorptívum számára aktuálisan hozzáférhető felület és pórusszerkezet pontos ismeretében számítható. Egyes szilárd adszorbensek, különösen a duzzadó réteges agyagásványok és a szol-gél folyamatokban előállított amorf részecskék fajlagos felületének nagysága és pórusméret eloszlása korábbi irodalmi adatok szerint is nagyságrendi eltéréseket mutat a meghatározásra alkalmazott módszer függvényében. A legáltalánosabban elterjedt gyakorlat szerint a fajlagos felületet a standard BET módszerrel (77 K hőmérsékleten mért N_2 adszorpciós izoterma analízise a BET egyenlet segítségével) határozzák meg, amely nem minden esetben tükrözi a reális fajlagos felületet és pórusméret eloszlást. A BET módszer alkalmazása a mikropórusos adszorbensekre korlátozott. Számos publikáció foglalkozik a 77 K hőmérsékleten mért N_2 adszorpciós izotermák nem a BET egyenlet szerinti analízisével a pontosabb fajlagos felület értékek meghatározása érdekében, de példákat találunk más kísérleti módszerek alkalmazására is.

A 90-es évek közepétől kezdődően megnövekedett az érdeklődés az ionos tenzidek szilárd/folyadék határfelületi adszorpciója és az adszorpciós mechanizmus tisztázása iránt. Ennek főként a szupramolekuláris kémia fejlődése (önrendeződési folyamatok vizsgálata) és az atomi erő mikroszkópia (AFM) megjelenése volt az alapja. A nanotechnológiában és a biotechnológiában főként az amfifil vegyületek önrendeződésének elvét alkalmazva állítanak elő funkcionális anyagokat. A sík felületeken végzett AFM vizsgálatok eredményei új megvilágításba helyezik a korábbiakban valószínűsített adszorpciós mechanizmusokat és határfelületi tenzid-réteg szerkezeteket. Az ionos tenzidek elektrosztatikai adszorpcióját oxid-alapú adszorbenseken proton-disszociációs folyamat kíséri, ezért a proton- és tenzidion-egyensúlyok párhuzamos vizsgálata felvilágosítást adhat az adszorpciós mechanizmusra és a felületi tenzidréteg szerkezetére nézve olyan esetekben is, amikor a tenzid nem makroszkópikusan sík felületen, hanem nanorészecskék vagy nanopórusos adszorbensek felületén kötődik meg.

Dolgozatom első részében a választott szilícium-oxid alapú adszorbensek (Aeroszil 200, precipitált szilika, Stöber szilika és

szilikagél) fajlagos felületét és porozitását jellemeztem a 77 K hőmérsékleten mért N_2 adszorpciós izotermák analízisével a Tóth módszert alkalmazva, majd ezeket az eredményeket összevetettem magas hőmérsékletű N_2 adszorpciós, elegyadszorpciós és kisszögű röntgenszórás kísérletekből kapott fajlagos felület és porozitás értékekkel. Célom volt, hogy jól alkalmazható felületi jellemzést adjak a négy adszorbens esetében a folyadék közegben végzett proton és kationaktív tenzid adszorpciós kísérletek értékeléséhez. Emellett célom volt az is, hogy megállapítsam, hogyan befolyásolja a BET analízis alkalmazhatóságát az adszorbensek szerkezete. A dolgozat második részében a szilárd/folyadék határfelületi egyensúlyokat vizsgáltam különböző pH-jú és ionerősségű tenzidoldatokban. Az adszorpciós, potenciometriás, elektrokinetikai és reológiai vizsgálatok a dodecilpiridínium klorid adszorpciós mechanizmusának felderítésére adnak lehetőséget. A tenzid jelenlétében végzett potenciometriás sav-bázis titrálás eredményekből számolt tenzidion felületi komplexálás egyensúlyi állandót felhasználtam az adszorpció elektrosztatikai komponensének elkülönítésére a bruttó adszorpciós folyamatban. Összehasonlító elemzéssel tanulmányoztam a tenzidadszorpciót a négy vizsgált szilika adszorbensen, hogy megállapítsam, milyen hatással van az adszorbens szerkezete az adszorpciós mechanizmusra.

II. Vizsgálati módszerek

Az adszorbensek fajlagos felületének meghatározásához Gemini 2375 készülékkel végeztem a N_2 adszorpciós méréseket. Differenciális interferometriás móltört meghatározást felhasználva számítottam az elegyadszorpciós többletizotermákat. A kisszögű röntgen szórásgörbéket Philips PW 1830 generátorból és Kratky kamerából álló, helyzetérzékelő detektorral felszerelt készülékkel mértem. A N_2 adszorpciós izotermákat a Tóth módszerrel és a Bond és Spencer módszerrel, az elegyadszorpciót a Schay-Nagy féle extrapolációs módszerrel, a SAXS görbéket Degovics, Glatter és Porod módszerével analizáltam.

A felületi töltéssűrűség pH- és ionerősség-függésének vizsgálatára automatizált vezérlésű potenciometriás sav-bázis titrálást használtam, Dosimat 665 (Methrom) automata bürettákkal, házi készítésű potenciométerrel, Radelkis elektróddal és egyedi készítésű vezérlő szoftverrel. A titrálási görbék kiértékelésére a linearizációs módszert használtam, a proton és a hidroxidionok egyensúlyi oldtabeli koncentrációját a háttérelektrolit titrálásából meghatározott kísérleti

elektrokémiai aktivitás vs. koncentráció függvények felhasználásával számítottam. Hasonló módon végeztem a titrálásokat dodecilpiridínium klorid jelenlétében is. A potenciálmeghatározó ionok, az indifferens ionok és tenzidionok egyenúlyi megoszlását MINTEQA2 program segítségével, a hármasréteg modell felhasználásával számoltam. Az elektrokinetikai potenciál méréseket Malvern Zetasizer fényszórásmérő berendezéssel végeztem.

A tenzidadszorpciós izotermákat sztatikus rendszerben mértem. A dodecilpiridínium klorid egyensúlyi koncentrációját Uvikon 930 UV-VIS spektrofotométerrel határoztam meg. A különböző tenzidkoncentrációjú, tömény szilika szuszpenziók reológiai viselkedését Rheotest2 mérőberendezésben felvett egyensúlyi folyásgörbék Bingham modell szerinti analízisével értékeltem.

III. Új tudományos eredmények

1. A gázadszorpciós módszerek összehasonlító elemzése alapján megállapítottam, hogy a Stöber szilika belső felületei a N_2 számára 77 K hőmérsékleten nem hozzáférhetőek, ezért a standard BET módszerrel a valóságos fajlagos felületnek csak mintegy egy öt százaléka határozható meg. A Stöber szilika reális fajlagos felületének meghatározására több módszert találtam alkalmasnak: a N_2 adszorpciót 253 K hőmérsékleten, nedvesedési entalpia mikrokalorimetriás meghatározását, elegyadszorpciót és a SAXS módszert. A potenciometriás sav-bázis titrálás is releváns eredményeket adott.

2. A 77 K hőmérsékleten meghatározott N_2 adszorpciós izotermák a módosított analízis módszerei szerint 30 %-kal növelik a fajlagos felület értékét, ami a Stöber szilika esetében még nem elfogadható a szobahőmérsékleten más közegekben mutatott adszorpciós tulajdonságainak magyarázatára. A N_2/77 K adszorpciós izotermák Tóth analízisét a N_2 molekula méretskáláján a sík felületű, mezopórusos és mikropórusos szerkezetű adszorbensek (Aeroszil 200, precipitált szilika és szilikagél) analízisére jó eredménnyel alkalmaztam.

3. A Stöber szilika pórusszerkezete összetett: mikropórusos, mezopórusos és makropórusos tartományok egyaránt előfordulnak. Az összetett pórusszerkezet a pórusfraktál tulajdonság következménye.

4. A különböző módszerekkel előállított szilícium-oxid alapú szorbensek felületi töltéssűrűsége közel azonos, ha a reális fajlagos felületre vonatkoztatjuk a potenciometriás módszerrel vizes közegben meghatározott felületi protontöbbletet.

5. A dodecilpiridínium klorid adszorpció a szilikákon elektrolitkoncentrációtól független a CIP pontban, ami a tenzid felületi többletének szempontjából a teljes monomolekulás borítottságnak, a felülti töltés szempontjából a maximális töltéssűrűségnek felel meg. A tenzid egyensúlyi koncentrációja ebben a pontban mindhárom szilika esetében azonos, ami azt jelenti, hogy az adszorpciót a kémiailag azonos szerkezetű (azaz azonos kémiai tulajdonságú felületi disszociációs csoportokat tartalmazó) szilikákon a tenzidionok asszociációs tulajdonságai határozzák meg.

6. A tenzidadszorpciós felületi többlet a CIP pontban az adszorbens pórusszerkezetének függvénye. A sík felületű Aeroszil 200-on a tenzidsűrűség a CIP pontban megegyezik a felületi töltéssűrűséggel pH=9, I=0.1 M közegben, míg a mezopórusos precipitált szilikán ennek csak mintegy fele, Stöber szilikán pedig század része. Ebből következik, hogy az utóbbi két adszorbensen a tenzidadszorpció számára az egész felület ~ 53, illetve 1 százaléka hozzáférhető.

7. A tenzidadszorpció számára teljes egészében hozzáférhető felületű Aeroszil 200 adszorbens alkalmas a tenzidadszorpció mechanizmusának vizsgálatára, míg a pórusos adszorbensek ezt nem teszik lehetővé. A tenzidadszorpciós, potenciometriás felületi töltéssűrűség meghatározás, reológiai és elektrokinetikai potenciál vizsgálatok eredménye alapján a kationos tenzid adszorpciója szilika felületen a következő mechanizmus szerint megy végbe: ~ 0.03 $\mu mol/m^2$ felületi borítottságig fej-orientációjú felületi ionpár képző elektrosztatikai adszorpció, ezután a fej- és fordított orientációjú elektrosztatikai és hidrofób kölcsönhatás által irányított adszorpció. A fordított orientációban a tenzidionok az ellenionokkal együtt adszorbeálódnak. Az izotermák kitűntetett cip pontjában a felületi töltés maximális, a tenzidréteg megfelel a monomolekulás borítottságnak.

8. A tenzidadszorpció elektrosztatikai modellezés segítségével szétbontható elektrosztatikai és hidrofób komponensekre. Az elektrosztatikai komponens tartalmazza a specifikus kölcsönhatást

is, ami a komplexálási állandó értékében jut kifejezésre. A tenzid-komplexálás egyensúlyi állandója négy nagyságrenddel nagyobb, mint a háttérelektrolit kationjának komplexálási állandója.

IV. Tudományos közlemények

Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények

1. S. Shalyt, I. Dékány, M. Szekeres: Modification of $BaSO_4$ surface by surfactants, J. Colloid, USSR, 46, 91-96, 1984.

2. S. Shalyt, I. Dékány, M. Szekeres: Adsorption of sodium oleate on the surface of $BaSO_4$ and investigation of the peptization effect, J. Colloid, USSR, 47, 630, 1985.

3. I. Dékány, M. Szekeres, T. Marosi, J. Balázs, E. Tombácz: Interaction between ionic surfactants and soil colloids Progress in Colloid and Polymer Science, 95, 73-90, 1994. **(IF 1.186)**

4. E. Tombácz, M. Szekeres, I. Kertész, L. Turi: pH-dependent aggregation state of higly dispersed alumina, titania and silica particles in aqueous medium, "Trends in Colloid and Interface Science IX", Progress in Colloid and Polymer Science, 98, 160-168, 1995. **(IF 1.186)**

5. Szekeres M., Tombácz E., Dékány I: Kationos tenzidek adszorpciója változó töltésû szilika felületeken, Magyar Kémiai Folyóirat, 8, 311-320, 1995.**(IF 0.207)**

6. Tombácz E., Szekeres M., Kertész I., Turi L.: Nagydiszperzitásfokú oxid részecskék pH-függõ aggregációs állapota vizes közegben Magyar Kémiai Folyóirat, 102, 42-52, 1996. **(IF 0.207)**

7. M. Szekeres, I. Dékány, A. de Keizer: Adsorption of dodecylpyridinium chloride on Stoeber silica Colloids and Surfaces A, 141, 327-336, 1998. **(IF 1.098)**

8. M. Szekeres, E. Tombácz, I. Dékány: Cationic surfactant adsorption variable charge silica surfaces, Journal of Oil Soap Cosmetics, 45 (2), 70-77, 1996.

9. E. Tombácz, G. Filipcsei, M. Szekeres, Z. Gingl:
Particle aggregation in complex aquatic systems
Colloids and Surfaces A, 151, 233-244, 1999. **(IF 1.098)**

10. E. Tombácz, M. Szekeres:
Interfacial acid-base reactions of aluminum oxide dispersed in aqueous electrolyte solutions. 1. Potentiometric study on the effect of impurity and dissolution of solid phase
Langmuir,17, 1411-1419, 2001. **(IF 2.963)**

11. M. Szekeres, E. Tombácz, K. Ferencz, I. Dékány:
The effect of salicylate on the dissolution of colloidal alumina particles
Models in Chemistry (ACH), 134 (6), 865-875, 1997.

12. M. Szekeres, E. Tombácz, K. Ferencz, I. Dékány:
Adsorption of salicylate on alumina surfaces
Colloids and Surfaces A, 141, 319-325, 1998. **(IF 1.098)**

13. E. Tombácz, M. Szekeres, L. Baranyi, E. Micheli:
Surface modification of clay minerals by organic polyions
Colloids and Surfaces A, 141, 379-384, 1998. **(IF 1.098)**

14. E. Tombácz, Cs. Csanaki, Cs. Márk, M. Szekeres:
Particle interactions in complex aquatic systems
10th International Meeting of the IHSS, Tolouse, France, July 24-28, 2000.
Proceedings Vol.1. p. 457-460.

15. M. Szekeres, J. Tóth, I . Dékány:
Specific surface area of Stöber silica determined by various experimental methods
Langmuir, 18, 2678-2685, 2002. **(IF 2.963)**

Összesített hatástényező: 13.104

Az értekezéshez nem kapcsolódó közlemények

1. K. Burger, Zs. Nemes-Vetéssy, Gy. Vankó, Z. Homonnay, A. Vértes, I. Dékány: Mössbauer study of a rigid organic microemulsion used as carrier for fixing a methanolic soultion of ascorbic acid complexes of iron, Spectrochimica acta A, 51, 799-804, 1995. **(IF 0.838)**

2. Tombácz E., Lámfalusi E., Szekeres M., Michéli E.: Humuszanyagok hatása a talajok felületi tulajdonságaira, Agrokémia és Talajtan, 45, 238-248, 1996.

3. K. Burger, A. Vértes, I. Dékány, M. Szekeres, Z. Homonnay, Zs. NemesVértessy, N. Buzás:
Mössbauer study of the structure of liquid nanophases trapped in porous silicate and solid microemulsion matrix,
Progress in Colloid and Polymer Science, 275, 587-592, 1997. **(IF 1.186)**

4. K. Burger, N. Buzás, K. Gajda-Schrantz, T. Gajda, Zs. Nemes-Vetéssy, A. Vértes, E. Kunzmann, I. Dékány, M. Szekeres:
Mössbauer and NMR study of the N-D-gluconylglycine complex of dimethlytin (IV) and the ascorbic acid-chloride mixed complex of iron (II) in solutions fixed as nanosize droplets in solid matrixes
Spectrohimica Acta, Part A 53, 2525-2536, 1997. **(IF 0.838)**

5. E. Tombácz, Á. Dobos, M. Szekeres, H. D. Narres, E. Klumpp, I. Dékány:
Effect of pH and ionic strength on the interaction of humic acid with aluminium oxide
Colloid and Polymer Science, 278, 337-345, 2000. **(IF 1.186)**

6. E. Tombácz, É. Mádi, M. Szekeres, J.A. Rice:
Electrolyte induced spontaneous fractionation of polydisperse humate solutions *in:* Understanding and Managing Organic Matter in Soils, Sediments and Waters (editors R. S. Swift, K. M. Spark), IHSS, 2001. Hyde Park Press, Adelaide, pp. 53-60.

7. E. Tombácz, M. Szekeres, E. Klumpp, H.-D. Narres:
Acidic functionality of humic acid fractions prepared by a sequential ultrafiltration technique *in:* Understanding and Managing Organic Matter in Soils, Sediments and Waters (editors R. S. Swift, K. M. Spark), IHSS, 2001. Hyde Park Press, Adelaide, pp. 61-68.

8. E. Tombácz, Cs. Csanaki, Cs. Márk, M. Szekeres:
Particle interactions in complex aquatic systems
10th International Meeting of the IHSS, Tolouse, France, July 24-28, 2000.
Proceedings Vol.1. p. 457-460.

9. E. Tombácz, M. Szekeres, E. Klummp:
Interfacial acid-base reactions of aluminum oxide dispersed in aqueous electrolyte solutions. 2. Calorimetric study on ionization of surface sites
Langmuir,17, 1420-1425, 2001. **(IF 2.963)**

10. E. Tombácz, M. Szekeres:
Effects of impurity and solid-phase dissolution on charge titration of aluminium oxide
Colloid and Polymer Science, 117, 18-26, 2001. **(IF 1.186)**

11. M. Szekeres, O. Kamalin, R. A. Schoonheydt, K. Wostyn, K. Clays, A. Persoons, I. Dékány:
Ordering and optical properties of monolayers and multilayers of silica spheres deposited by the Langmuir-Blodgett method
Journal of Materials Chemistry, 12, 3268-3277, 2002. **(IF 2.736)**

12. Szekeres M., Fodor G., Radnai M., Turzó K., Dékány I, Fazekas A.:
Kristályos kélcium-foszfát bevonat létrehozása fogorvosi implantátumok felületét borító titán-oxidokon
Fogorvosi Szemle, 95, 209-214, 2002.

Összes dolgozat összesített hatástényezője: 24.064

Poszterek, előadások

1. S. Shalyt, I. Dékány, M. Szekeres:
Effect of adsorption of cationic surfactants on wetting of $BaSO_4$
8th European "Chemistry of Interfaces" Conference, Siófok, Hungary, May 11-15, 1982.
Abstract of Papers, p. 77.
2. M. Szekeres, I. Dékány, F. Szántó:
Investigation of the adsorption of surfactants by flow microcalorimetry on S/L interfaces, 4th Conference on Colloid Chemistry, Eger, Hungary, May 10-12. 1983.
Abstracts, p. 109.
3. E. Tombácz, M. Szekeres, I, Kertész, L. Turi:
pH-dependent aggregation of highly dispersed alumina, titania and silica particles in aqueous medium
VIIIth European Colloid and Interface Society Conference, Montpellier, France, September 26-30, 1994.
Booklet of Abstracts p. 41.
4. Z. Király, Zs. Pajtényi, E. Tombácz, M. Szekeres, I. Dékány:
The adsorption and stability of hydorphilic and hydrophobized silica particles in binary solvent systems
VIIIth European Colloid and Interface Society Conference, Montpellier, France, September 26-30, 1994.
Booklet of Abstracts p. 236.
5. E. Tombácz, M. Szekeres, I. Kertész, Á. Dobos:
Effect of pH on the interaction of humic substances with montmorillonite, kaolinite and aluminum-oxide
Euroclay '95, Leuven, Belgium. August 20-25, 1995.
Book of Abstracts, pp. 160,161.
6. E. Tombácz, E. K: Tóth, M. Szekeres, E. Lámfalusi, E. Micheli:
Surface character of humus-mineral complexes in soils
Euroclay '95, Leuven, Belgium. August 20-25, 1995.
Book of Abstracts, pp. 464, 465.
7. M. Szekeres, E. Tombácz, I. Dékány:
Salicylic acid/salicylate adsorption on alumina surface: ligand exchange and electrostatics
7th Conference on Colloid Chemistry, Sept. 23-26, 1996. Eger, Hungary
Abstracts, L-22
8. E. Tombácz, M. Szekeres, L. Baranyi, E. Micheli:
Organic surface modifications of mineral grains
7th Conference on Colloid Chemistry, Sept. 23-26, 1996. Eger, Hungary
Abstracts, L-51

9. M. Szekeres, B. Dunai, K. Horváth:
Ionos tenzidek adszorpciója oxidokon összetett vizes fázisból
The 2nd Symposium on Analytical and Environmental Problems. 4. November, 1996. Szeged, Hungary
Book of Abstracts, 75-80.
10. K. Burger, A. Vértes, I. Dékány, M. Szekeres, Zs. NemesVetéssy, N. Buzás: Mössbauer study of liquid solutions trapped as nanosize droplets in silicate and solid organic microemulsion carriers
Nato Advanced Research Workshop on "Nanoparticles in solids and solutions an integrated approach to their preparation and characterisation" 8-13 March 1996. Szeged, Hungary
Abstracts, P-49
11. M. Szekeres, I. Dékány, A. de Keizer:
Adsorption of dodecylpyridinium chloride on Stoeber silica
7th Conference on Colloid Chemistry, Sept. 23-26, 1996. Eger, Hungary
Abstracts, P-57
12. M. Szekeres, E. Tombácz, K. Ferencz, I. Dékány:
Salycilic acid/salicylate adsorption on alumina surfaces: ligand exchange and electrostatics
7th Conference on Colloid Chemistry, Sept. 23-26, 1996. Eger, Hungary
Proceedings, Budapest (Eds. Z. Hórvölgyi, Zs Németh, I. Pászli) 1997. p. 174-179.
13. E. Tombácz, M. Szekeres, L. Baranyi, E. Micheli:
Organic surface modification of mineral grains
7th Conference on Colloid Chemistry, Sept. 23-26, 1996. Eger, Hungary
Proceedings, Budapest (Eds. Z. Hórvölgyi, Zs Németh, I. Pászli) 1997. p. 184-187.
14. E. Tombácz, M. Szekeres:
Aggregation in complex aquatic systems
IAP97 Conference, Interfaces aganist pollution, Wageningen, The Netherlands, Aug. 10-13, 1997.
Programme Abstracts, p. 116.
15. E. Tombácz, G. Filipcsei, M. Szekeres:
Organic surface modificationof clay and oxide colloids in aqueous environment
XIII. International Symposium on Environmental Biogeochemistry, Monopoly (Bari), Italy, Sept. 21-26. 1997.
Abstracts of invited and volunteered papers p. 65.

16. M. Szekeres, B. Dunai, K. Horváth, E. Tombácz, I. Dékány:
Development and structure of cationic surfactant assembly formed by adsorption at silica/electrolyte interface
Ist International Symposium on Self-Assembly of Amphiphilic Systems, Dresden, Germany, Sept. 13-16, 1998.
Program and Abstracts C17.
17. E. Tombácz, É. Mádi, M. Szekeres, J.A. Rice:
Electrolyte induced spontaneous fractionation of polydisperse humate solutions
9th conference of IHSS, Adelaide, Australia, Sept. 20-25. 1988.
Abstracts and Program, 228.
18. E. Tombácz, M. Szekeres, E. Klumpp, H.-D. Narres
Acidic functionality of humic acid fractions prepared by a sequential ultrafiltration technique
9th conference of IHSS, Adelaide, Australia, Sept. 20-25. 1988.
Abstracts and Program, 229.
19. E. Tombácz, M. Szekeres:
Evaluation of potentiometric and calorimetric acid-base titration results by incorporating the side effects of impurity and dissolution in aqueous aluminium oxide suspensions
3rd International Conference of the Kolloid-Gesellschaft e. V., 25-28 Sept, 2000, Budapest, Hungary
Abstract book p. 63.
20. E. Tombácz, M. Szekeres:
Evaluation of potentiometric and calorimetric acid-base titration results by incorporating the side effects of impurity and dissolution in aqueous aluminium oxide suspensions
Third International Conference of the Colloid-Gesselschaft e. V., 25-28 September, Budapest, Hungary, 2000.
21. M. Szekeres, O. Kamalin, R. A. Schoonheydt, K. Wostyn, K. Clays, A. Persoons, I. Dékány:
Ordering in Langmuir-Blodgett films of Stöber silica particles
8th Conference on Colloid Chemistry, September 18-20, Keszthely, Hungary, 2002.
22. M. Szekeres, O. Kamalin, R. A. Schoonheydt, K. Wostyn, K. Clays, A. Persoons, I. Dékány:
Ordering and optical properties of monolayers and multilayers of silica spheres deposited by the Langmuir-Blodgett method
RSC, Materials Discussion 5, Porous Materials and Molecular Intercalation, September 22-25, Madrid, Spain, 2002.