

Capítulo 6 Crecimiento por tratamiento térmico de nanoestructuras de carbono obtenidas por mecano-síntesis

Chapter 6 Growth by thermal treatment of carbon nanostructures obtained by mechanosynthesis

VALLADARES-GÓMEZ, Alejandra Jamilett †, FLORES-GIL, Aarón, PÉREZ-HERNÁNDEZ, German y PATIÑO CARACHURE, Cristóbal*

Universidad Autónoma del Carmen, Campus III, Facultad de Ingeniería, Avenida Central S/N, Esq. con Fracc. Mundo Maya, C.P. 24115, Ciudad del Carmen, Camp., Mex.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Avenida Universidad S/N, Zona de la Cultura, Col. Magisterial, Centro, Villahermosa, Tabasco 86040, México

ID 1^{er} Autor: *Alejandra Jamilett, Valladares-Gómez* / **CVU CONACYT ID:** 851862

ID 1^{er} Coautor: *Aarón, Flores-Gil* / **ORC ID:** 0000-0002-2302-2056, **CVU CONACYT ID:** 121166

ID 2^{do} Coautor: *German, Pérez-Hernández* / **ORCID:** 0000-0002-6284-4407, **CVU CONACYT ID:** 38893

ID 3^{er} Coautor: *Cristóbal, Patiño-Carachure* / **ORCID:** 0000-0002-1436-1259, **CVU CONACYT ID:** 226327

DOI: 10.35429/H.2019.1.50.60

A. Valladares, A. Flores, G. Pérez y C. Patiño

*cpatino@pampano.unacar.mx

O. Benavides (Dir.). Ingeniería. Handbooks-©ECORFAN-Mexico, Campeche, 2019.

Resumen

Fueron sintetizadas nanoestructuras de carbono por el método de molienda mecánica y fueron crecidas por tratamiento térmico. Para la síntesis de las nanoestructuras, fueron empleados polvos de grafito en un molino unidireccional que opera a 10 m/s con variaciones de energía de 8:1, 12:1 y 16:1 (peso de bolas/peso de muestra). Posteriormente las nanoestructuras fueron crecidas mediante tratamiento térmico en un horno eléctrico con una velocidad de 10 °C/min, variando temperaturas de 250, 300, 400 y 450 °C por 5 h. Las técnicas empleadas para la caracterización fueron, difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman, microscopia electrónica de barrido (MEB) y transmisión (MET). Los análisis de DRX y MEB muestran la disminución de tamaño de partículas y su comportamiento morfológico. Raman y MET confirman la formación y el crecimiento de nanoestructuras de carbono de múltiple pared. Los resultados mostraron que el incremento en la formación de nanoestructuras de carbono se favorece en función del incremento de la relación energética y el tiempo de molienda. La temperatura adecuada para el crecimiento y definición de las nanoestructuras de carbono oscila entre 400 y 450 °C en condiciones normales.

DRX, MET, molienda mecánica, Espectroscopia Raman, Nanoestructuras de Carbono

Abstract

Carbon nanostructures were synthesized by the mechanical milling method and were grown by thermal treatment. For the synthesis of the nanostructures, graphite powders were used in a unidirectional mill operating at 10 m/s with energetic variations in the relationship of 8: 1, 12: 1 and 16: 1 (ball weight / sample weight). Subsequently, the nanostructures were grown by thermal treatment in an electric furnace with a speed of 10 °C/min, at temperatures of 250, 300, 400 and 450 °C during 5 h. The techniques used for the characterization were X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and transmission (TEM). The analysis of XRD and SEM demonstrate the decrease in particle size and morphology behavior, Raman and TEM confirm the formation and growth of curved multiple-wall carbon nanostructures. The analyses showed that the increase in the formation of carbon nano-onions is favored as a function of the increase in the energy ratio (8:1) and the milling time (6 h). The temperature suitable for the growth and definition of carbon nanostructures ranges between 400 and 450 °C at normal conditions.

XRD, TEM, Ball milling, Raman spectroscopy, Carbon Nanostructure

Introducción

Existen numerosas investigaciones acerca de los métodos de síntesis de nano estructuras de carbono, entre ellos los que más resaltan son: deposición química de vapor (CVD), descarga de arco voltaico, vaporización por láser, este último consiste en bombardear barras de grafito con pulsos del láser, dichos métodos han reportado la formación de nano estructuras de carbono, tales como nano-onions, nanotubos, fullerenos, nanorodillos, nanocapsulas (Bystrzejewski, 2010, Altman, 2005). Cabe resaltar que dichos métodos son muy sofisticados y energéticamente costosos para la industria o investigación. Sin embargo, el método de molienda mecánica (Suryanarayana, 2001), es una técnica de procesamiento de polvos que permite la producción de materiales homogéneos, y que con éste método también se han sintetizados nanoestructuras de carbono.

Recientemente (Patiño, 2017) ha publicado sobre la síntesis de nano-onions empleando únicamente el método de molienda mecánica en un molino de bolas de alta energía, y los materiales utilizados fueron cuasicristales del sistema Al-Cu-Fe y grafito. Por lo tanto, en este trabajo se presenta la síntesis de nanoestructuras de carbono por molienda mecánica a partir de grafito amorfo, como método precursor para la formación de núcleos de nano-onions, los cuales subsecuentemente fueron crecidos variando la temperatura en un rango de 250 °C a 450 °C.

Método

En esta sección se describe el procedimiento experimental llevado a cabo para la obtención de nanoestructuras de carbono. Polvos de carbono amorfo (99.98 %) fueron utilizados con la molienda mecánica de alta energía. El molino consiste de un sistema mecánico oscilatorio unidireccional acoplado a un motor eléctrico marca Siemens (1750 rpm), variando en el tiempo y relación de peso de bola a peso de muestra, posteriormente, los polvos molidos fueron sometidos a las técnicas de caracterizaron (DRX, RAMAN, MEB MET) para analizar el comportamiento de la microestructura morfológica, tamaños de partículas y composición química.

Molienda mecánica

Las condiciones de la molienda mecánica del carbono amorfo se muestran en la tabla 1. Para una muestra de 2 gramos se variaron el número de bolas como se muestra en la primera columna, dividiendo el peso de bolas sobre el peso de muestra se obtuvo la relación como se muestra en la segunda columna, es decir consiste en multiplicar el número de bolas a usar por el peso de cada bola dividido entre la cantidad de gramos de muestra que se utilizó (2 g), las bolas de acero son de 8 g y miden 1.27 cm de diámetro. Finalmente, las subsiguientes columnas pertenecen al tiempo empleado para cada muestra.

Tabla 6.1 Relación de peso de bolas a peso de muestras en función del tiempo de molienda

Polvos de carbono amorfo(2 g)				
Bolas	Relación	Tiempo de molienda (h)		
2	08:01	3	6	12
3	12:01	3	6	-
4	16:01	3	6	-

Fuente: Elaboración Propia

El molino empleado para la obtención de las muestras mencionadas anteriormente, fue un molino con movimiento unidireccional, con capacidad de variar la velocidad de 5, 10, 15 y 20m/s, para estas moliendas se trabajó con la velocidad de 5m/s. las técnicas de caracterización empleadas fueron, microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos X, espectroscopia Raman y microscopia electrónica de trasmisión.

Tratamiento térmico

De acuerdo a la caracterización estructural de las muestras, fueron seleccionadas las muestras con mayor proporción de “nanoestructuras en formación” de cada una de las relaciones energéticas como se muestra en las primeras 3 columnas de la tabla 6.2. Para cada una de las muestras seleccionadas fue aplicado un tratamiento térmico por 5 h bajo una atmosfera de aire como se muestra en las subsiguientes columnas.

Tabla 6.2 Tratamiento térmico de las muestras molidas

Tiempo de molienda	Relación	Relación	Relación	Tratamiento Térmico por 5 h en una atmosfera de aire			
	8:1	12:1	16:1	250 °C	300 °C	400 °C	450 °C
3 h	3 h	3 h	3 h	250 °C	300 °C	400 °C	450 °C
6 h	6 h	6 h	6 h	250 °C	300 °C	400 °C	450 °C
12 h	-	-	-	250 °C	300 °C	400 °C	450 °C

Fuente: Elaboración Propia

El tratamiento térmico consistió en colocar los polvos molidos en crisoles de acero endurecido. Posteriormente se colocan en un horno de eléctrico tipo mufla variando la temperatura. Nuevamente se emplearon las técnicas de caracterización estructural antes mencionadas.

Resultados y discusión

En este apartado, los resultados se presentan en dos etapas, primeramente, consiste de la síntesis de nanoestructuras de carbono por activación mecánica, y en la segunda etapa se presentan los resultados obtenidos por el crecimiento de estas nanoestructuras por tratamiento térmico.

Estas etapas se describen cada una de ellas, en función de las técnicas de caracterización estructural como sigue:

- Microscopía electrónica de barrido
- Difracción de rayos X
- Espectroscopía Raman
- Microscopía electrónica de transmisión

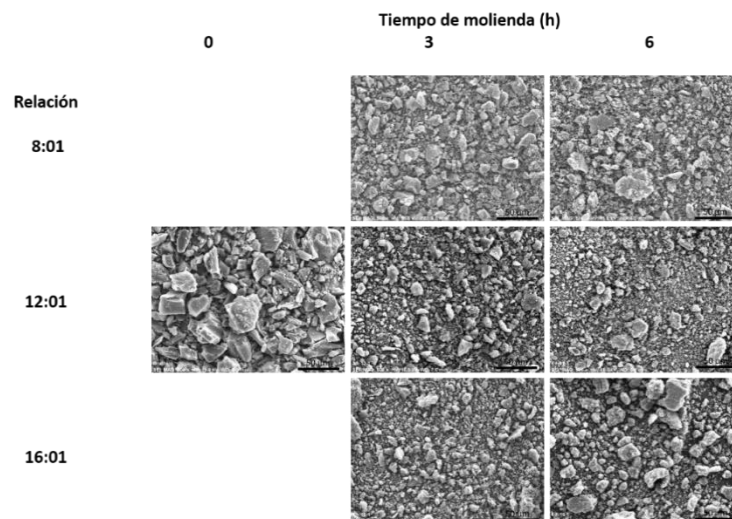
Síntesis de nanoestructuras de carbono por activación mecánica

Microscopía electrónica de barrido

Para observar los tamaños de partículas y la morfología de los polvos, se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido cuyas imágenes fueron obtenidas en modo de electrones secundarios. Así, en la figura 1 se muestran las diferentes distribuciones de partículas, en función de la relación peso de bolas a peso de muestra (dirección vertical), a diferentes tiempos de molienda (horizontal), donde en la relación 8:1 a 0 horas se aprecian tamaños de partícula del orden de 50 μm , mientras que la muestra de 3 h presenta tamaños de 25 micras aproximadamente, y la de 6 h presenta una mínima variación.

Así, en la relación 12:1 se puede observar que en la muestra de 3 h los tamaños de partículas siguen disminuyendo hasta el orden de 20 μm aproximadamente, y en la de 6 h, el tamaño de las partículas es aún más pequeño, mientras que en la relación 16:1, se observó que en la muestra de 3 h los tamaños de partículas están en el orden de 15 μm , por lo que las partículas siguen disminuyendo, pero en la muestra de 6 h, las partículas no disminuyen. De estos resultados se puede deducir que conforme aumente la relación y fijando el tiempo de molienda de 3 h, las partículas disminuyen ligeramente, mientras que disminuyen en el tiempo de 0 a 3 h significativamente y crecen en tamaño ligeramente hasta las 6 h de molienda. Indicando así, una posible aglomeración por la disminución del tamaño de partícula.

Figura 6.1. Micrografías por MEB de las diferentes relaciones y tiempo de molienda

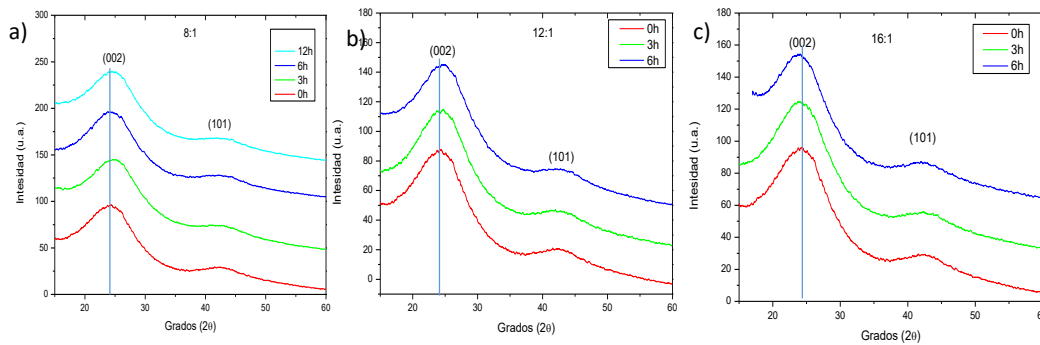


Fuente: Elaboración Propia

Difracción de rayos X

Para analizar los cambios estructurales en función del tiempo de molienda, fue empleada la técnica de DRX, donde se comparan los tiempos de molienda y la relación peso de bola a peso de muestra. En la figura 6.2, se muestran los patrones de DRX de las muestras sometidas a molienda mecánica diferentes relaciones de peso de bola a peso de muestra (8:1, 12:1 y 16:1), donde se aprecian los picos característicos de los planos (002) y (101) de la estructura del grafito hexagonal, cuyas distancias interplanares son de 3.3555 \AA y 2.03356 \AA respectivamente acorde a la base de datos PDF-065-6212.

Figura 6.2 Patrones de DRX correspondientes a la síntesis de tiempos de molienda por relación: a) relación 8:1, b) relación 12:1, c) relación 16:1



Fuente: Elaboración Propia

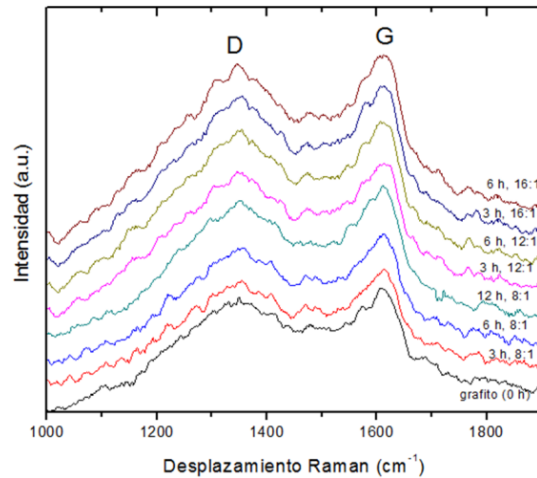
En los patrones de la figura 6.2 a) relación 8:1, se observa como los picos tienen un pequeño corrimiento a la derecha, lo que significa que la distancia interplanar se hace más pequeña, indicando así, que se forman partículas compuestas de varios cristales. Así mismo, sucede para la relación 12:1 figura 6.2 b) y para la relación 16:1 figura 2 c), los picos permanecen en su lugar. De estos resultados se puede deducir que la energía mecánica ha fomentado la formación de partículas compuestas de cristales pequeños para los diferentes tiempos dados. Por otro lado, se sugiere que se inicia la formación de núcleos de nanoestructuras de carbono de tipo poliedro.

Espectroscopía Raman

Las principales bandas del grafito en espectroscopia RAMAN son la banda D y la banda G, ellas proporcionan la información más valiosa sobre la estructura de los materiales de carbono, las cuales se aprecian alrededor de 1602 cm^{-1} y 1345 cm^{-1} respectivamente. La banda G está asociada con las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-C dentro de las capas gráficas y la banda D se vuelve más fuerte cuando la muestra contiene varios defectos, por ejemplo, distorsión de la red hexagonal, efectos de curvatura por la combinación de una red de hexágonos y pentágonos, los cuales son típicos de nanoestructuras de carbono tipo curvadas.

Se inicia con el espectro del grafito hexagonal sin moler (0 h), en el espectro de 3 h con relación 8:1, no presenta cambios, mientras que el de 6 h con relación 8:1, la banda D empieza a ensancharse y la banda G presenta un aumento en la intensidad con relación a la banda D. En el espectro de 12 h con relación 8:1, se observa que ambas bandas continúan su ensanchamiento y aumentan sus intensidades, siendo aún más intensa la banda G; cuando se aumenta la relación a 12:1, también se puede notar el crecimiento de ambas bandas más que en la relación 8:1, para ambos tiempos de molienda de 6h y 12 h las bandas aumentan y ensanchan incrementando la banda D. Para la relación 16:1, en la molienda de 3 h, ambas bandas siguen creciendo y al mismo tiempo ensanchando más que las relaciones 8:1 y 12:1, pero en la molienda de 6 h, la banda D comienza a crecer más que la banda G, por lo que las dos bandas tienden a quedar casi a la misma altura.

Se sabe que los cambios que presentan las bandas D y G se deben al desorden y a las vibraciones fundamentales de elongación tangencial, asociada a las vibraciones de los átomos de carbono. Por lo tanto, lo presentado en la relación 8:1 se observa que con el inicio del ensanchamiento de las bandas, los cristalitos se fueron uniendo en función del tiempo y la distancia interplanar disminuyó. Sin embargo, para la relación de 12:1 se puede deducir que los cristalitos continúan uniéndose y comienzan a curvarse, dando inicio a una etapa de formación de nano estructuras de carbono de tipo nano onions. Así mismo para la de 16:1 fácilmente se observa que a 3 h de molienda, la banda D presenta mayor distorsión, como para la de 6 h. Esto se debe al impacto mecánico suministrado por las bolas de acero, provocando la reacción de las partículas, generando deformaciones y distorsiones.

Figura 6.3 Comparación de los tiempos de molienda y relación peso de bola a peso de muestra

Fuente: Elaboración Propia

Para obtener mayor información de las bandas Raman, se les aplica una Lorenzana a cada una de las muestras molidas con diferentes relaciones, con la cual se obtiene el área de cada banda y se hace un cociente entre las intensidades como se muestra en la tabla 6.3, esto se asocia con la cantidad de defectos asociados a la distorsión o curvatura del grafito en la escala nanométrica.

Tabla 6.3 Variación de las intensidades de las bandas D y G

Muestra	I_D	I_G	I_D/I_G
0 h	746.66228	402.14785	1.8566
3 h, 8:1	748.76609	342.28717	2.1875
6 h, 8:1	838.33142	432.78065	1.93708
12 h, 8:1	1480.30368	502.1304	2.9480
3 h, 12:1	1190.50669	551.15314	2.1600
6 h, 12:1	1291.81152	557.45011	2.3173
3 h, 16:1	1184.70644	544.55221	2.1755
6 h, 16:1	1386.67937	693.97589	2

Fuente: Elaboración Propia

Al variar el tiempo de molienda y la relación, se observaron variaciones en las áreas de las bandas Raman (tabla 6.3), se aprecia un incremento en ambas bandas al ir incrementando el tiempo de molienda en cada relación, al obtener el cociente de las intensidades, se puede observar la cantidad de defectos que hay en cada muestra molida, con esto se asocia la relación del cociente de las intensidades, entre mayor sea el número más cantidad de defectos pueden existir en las muestras, ya que las nanoestructuras de carbono de tipo nano onion tienen muchos defectos, por lo que el cociente de las intensidades también confirma, el comienzo de la formación de estas nanoestructuras. Por ejemplo en la muestra de 12 h con relación 8:1 que tiene una relación $I_D/I_G = 2.9480$, al ser a que presenta mayor defecto, se deduce que es la que presenta mayor proporción de estructuras curvadas.

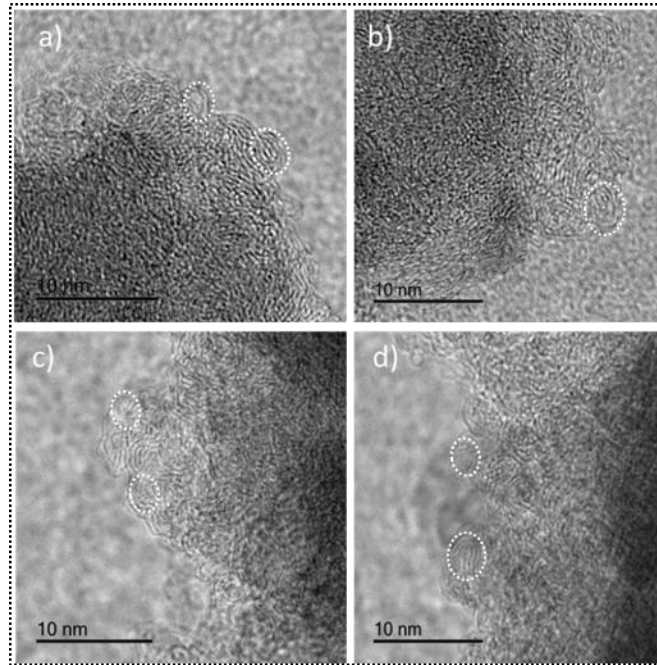
Microscopía electrónica de transmisión

En esta parte se presentan los análisis de las imágenes por microscopía electrónica de transmisión (MET) en modo de alta resolución, se caracterizaron las muestras con mayor número de defectos y distorsiones, según la tabla 1, las cuales corresponden 6 h con relación 12:1 (figuras a y b) y la de 12 h con relación 8:1 como se muestra en la figura 4.

En la figuras 6.4 a) y 6.4 b) se observa la distorsión típica de los planos grafíticos, donde se aprecian formas curvadas promovidas por la molienda mecánica, donde se aprecia la formación de pequeños núcleos redondeados de carbono (indicados por un círculo) del orden de 2 a 5 nm de diámetro aproximadamente. Así mismo se pueden observar los mismos núcleos pero más definidos en las figuras 6.4 c) y 6.4 d).

Por lo tanto, esto sugiere que la energía mecánica utilizada para este proceso es aprovechada para la formación de dichos núcleos, confirmando los resultados emitidos por Raman y por DRX. Con estos resultados se corrobora que la molienda mecánica ha promovido la formación de nanoestructuras de carbono con cierto grado de distorsión.

Figura 6.4. Imágenes de MET, molienda de 6 h con relación 12:1



Fuente: Elaboración Propia

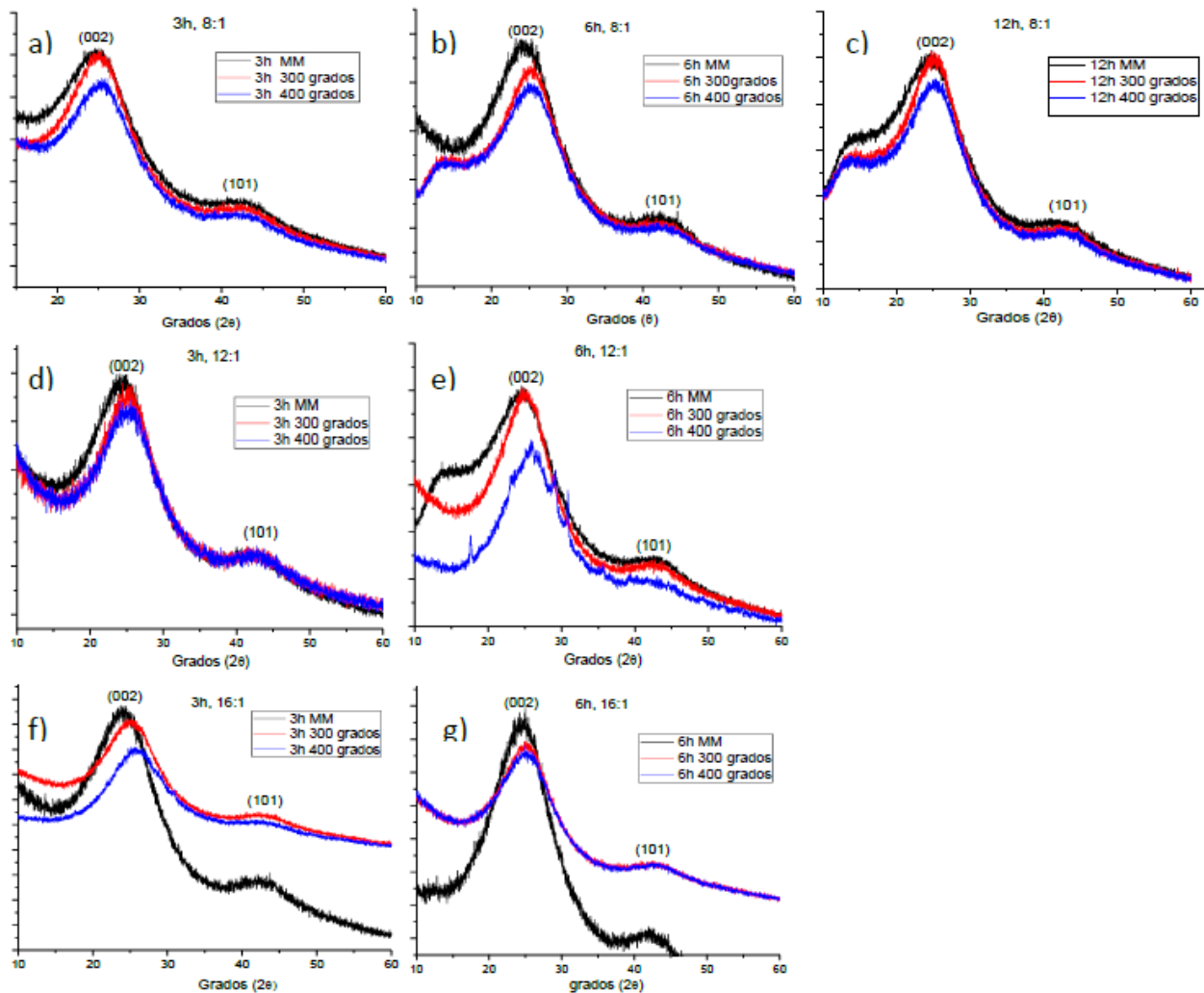
Crecimiento de nanoestructuras de carbono por tratamiento térmico

Difracción de rayos X

Se emplea ésta técnica para analizar los cambios estructurales en función de la temperatura, donde se comparan las variaciones de temperaturas para cada tiempo de molienda y para cada relación. Los 3 perfiles de DRX de la muestra de partida (molida mecánicamente), tratadas térmicamente por 300 y 400 °C son presentados en la figura 6.5 para cada relación de molienda.

La figura 6.5a) muestra los picos de DRX que corresponde a 3 h de molienda y relación 8:1, se puede observar un adelgazamiento de los picos cuyas muestras pertenecen a las tratadas térmicamente por 300 y 400 °C, este fenómeno indica que el tamaño de cristal en la muestra crecen, con respecto a los obtenidos por molienda mecánica, de la misma manera se puede evidenciar este fenómeno en las demás muestras tratadas térmicamente mostradas en las figuras 6.5 b), 6.5 c), 6.5 d), 6.5 e), 6.5 f) y 6.5 g). Con estos resultados se confirma que al aplicar el tratamiento térmico a las muestras molidas se definen y crecen los cristales formando nuevas estructuras de carbono. Por otro lado, también se observa un corrimiento de los picos hacia la derecha con respecto a la muestra de partida. Esto sugiere el reacomodo de los planos grafiticos disminuyendo su distancia interplanar.

Figura 6.5 Patrones de DRX correspondientes a los tratamientos térmicos de 300 y 400° C por tiempo de molienda: a) 3 h, 8:1, b) 6 h, 8:1, c) 12 h, 8:1, d) 3 h, 12:1, e) 6 h, 12:1, f) 3 h, 16:1, g) 6 h, 16:1



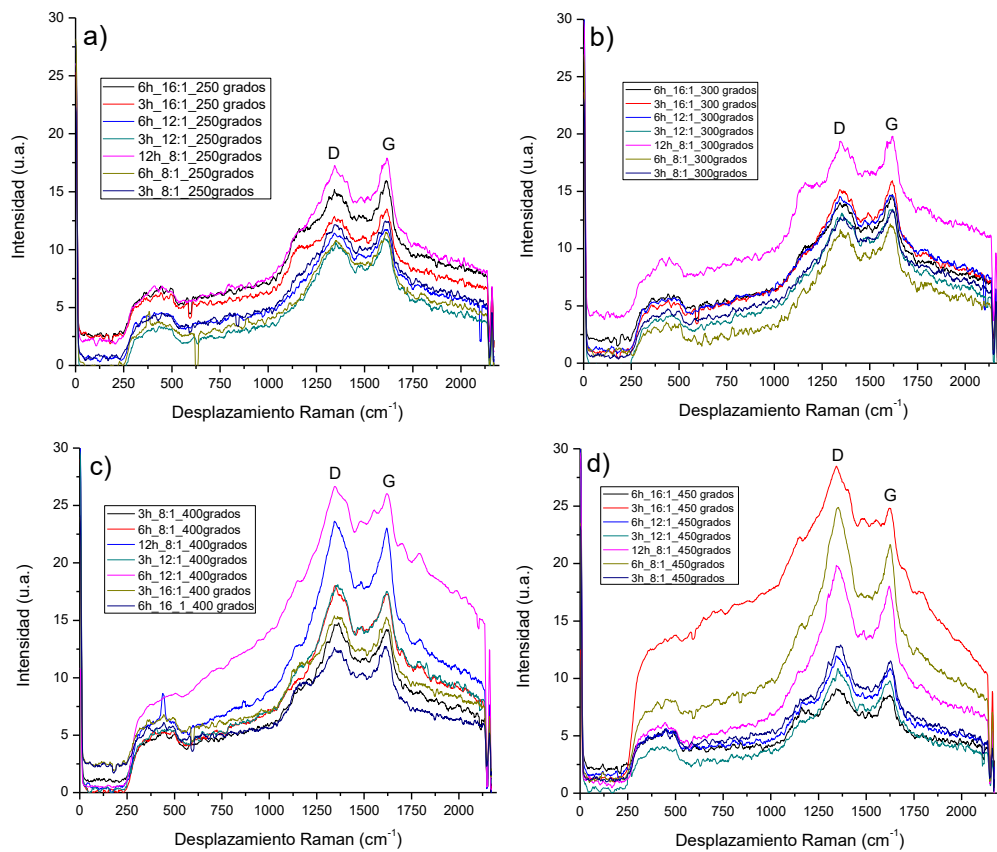
Fuente: Elaboración Propia

Espectroscopia Raman

Con el propósito de analizar el crecimiento y definición de éstas nanoestructuras por el efecto de la temperatura, a continuación se presentan los espectros Raman llevados a cabo. Se observa que, al aplicar el tratamiento térmico a dichas moliendas a diferentes temperaturas, se puede notar que a 250°C (figura 6.6 a), existe un pequeño crecimiento de las bandas D sin rebasar a las bandas G. Para la temperatura de 300° C (figura 6.6 b), se logra ver que la banda D crece hasta alcanzar la intensidad de la banda G.

En la temperatura de 400°C (figura 6.6 c), las bandas D comienzan a crecer más sobre las bandas G, en dicha temperatura el cambio es más significativo y finalmente a la temperatura de 450° C (figura 6.6d), se puede observar aun mayor las bandas D sobre las bandas G, e incluso ambas bandas son más definidas. Todos los tiempos de molienda a diferentes relaciones tienen la misma tendencia, conforme se aumenta la temperatura ambas bandas van creciendo, sin embargo, en las temperaturas de 400 y 450° C, la banda G deja de crecer mientras que la banda D sigue creciendo.

Figura 6.6 Espectroscopia Raman de muestras tratadas térmicamente en atmosfera de aire: a) 250°C, b) 300°C, c) 400°C y d) 450 °C



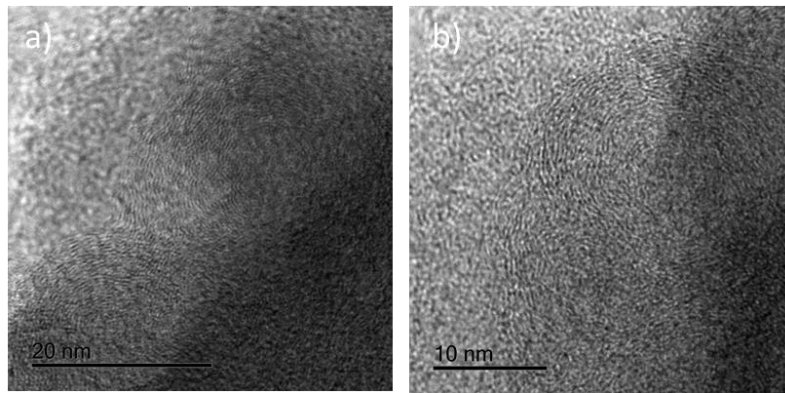
Fuente: Elaboración Propia

El crecimiento de la banda del desorden D afirma la definición y crecimiento de nanoestructuras de carbono de tipo de nano-onion en función de la temperatura, por lo tanto, la temperatura adecuada para el crecimiento y definición de los nano-onions oscila entre los 400 a 450 °C en una atmosfera de aire.

Microscopia electrónica de transmisión

De las muestras anteriores se les aplico tratamiento térmico a diferentes temperaturas como se mostró en la tabla 6.1, de acuerdo a los análisis por Raman se determinó que la temperatura que promete el crecimiento de la banda D la cual se asocia a la formación de nanoestructuras de carbono curvadas fue la de 450° C. por lo tanto en la figura 6.7 a) y 6.7 b) que corresponden a la muestra molida por 6 h con relación 12:1 tratada térmicamente se aprecian nanoestructuras de carbono crecidas y definidas de tipo nano-onions con un tamaño de 20 nm de diámetro. Estos resultados confirman la formación y crecimiento de las nanoestructuras de carbono. Estos resultados son semejantes con el obtenido recientemente donde se han obtenido nanoestructuras de carbono por un proceso mecano-térmico, empleando temperaturas desde 950-1400 °C en atmosfera controlada de gas argón (Mustafa, 2020).

Figura 6. 7 Molienda de 12 h con relación 8:1 tratada térmicamente a 450° C



Fuente: Elaboración Propia

Conclusiones

- La energía mecánica ha fomentado la formación de partículas compuestas de cristales pequeños para los diferentes tiempos de molienda y se inicia la formación de nácelos de nanoestructuras de carbono.
- Las nanoestructuras de carbono de tipo nano-onion tienen muchos defectos, por lo que el cociente de las intensidades también confirma, el comienzo de la formación de estas nanoestructuras.
- Al aplicar el tratamiento térmico a las muestras molidas se forman y crecen las nanoestructuras de carbono de forma curvada
- Se ha encontrado que la temperatura adecuada para el crecimiento oscila entre los 400 y 450°C en una atmósfera de aire.
- Se observaron los nano-onions en la molienda de 12 h con relación 8:1 con tratamiento térmico de 450° C.
- Estos resultados confirman la formación por molienda mecánica y crecimiento por tratamiento térmico de las nanoestructuras de carbono.

Referencias

- Altman, I. S., & Choi, M. Analysis of the mechanism of the critical transition in irradiated acetylene that leads to generation of shell-shaped carbon nanoparticles. *Carbon*, 43 (2005) 2693–2700.
- Arora, N., & Sharma, N. N. Effect of Current Variation on Carbon Black to synthesize MWCNTs using pulsed arc Discharge method. *Materials Today: Proceedings*, 4 (2017) 9394–9398.
- M. Bystrzejewski, M.H. Rummeli, T. Gemming, H. Lange, & A. Huczko. Catalyst-free synthesis of onion-like carbon nanoparticles. *New Carbon Materials* 25 (2010) 1-8.
- Milowska, K., Birowska, M., & Majewski, J. A. Mechanical and electrical properties of carbon nanotubes and graphene layers functionalized with amines. *Diamond and Related Materials* 23 (2012) 167–171.
- Mubarak, N. M., Abdullah, E. C., Jayakumar, N. S., & Sahu, J. N. An overview on methods for the production of carbon nanotubes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 1186–1197.
- Mustafa, B., Seval, H. G. Synthesis of carbon nanostructures from corn stalk using mechano-thermal method. *Journal of Molecular Structure* 1199 (2020) 126976.

Patiño-Carachure, C., Flores-Chan, J. E., Flores Gil, A., & Rosas, G. Synthesis of onion-like carbon-reinforced AlCuFe quasicrystals by high-energy ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 694 (2017) 46–50.

Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46 (2001) 1–184.

Zhang, Y., Yang, W., Luo, R., & Shang, H. Preparation of carbon nanospheres by non-catalytic chemical vapor deposition and their formation mechanism. *New Carbon Materials*, 31 (2016) 467–474.