

## Вплив гідротермальної обробки на фазовий склад діоксиду титану, отриманого методом гідролізу $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$

М.Г. Мізілевська<sup>1</sup>, В.О. Коцюбинський<sup>2</sup>, О.Х. Тадеуш<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Південноукраїнський національний педагогічний університет імені К.Д. Ушинського,  
вул. Старопортофранківська, 26, м. Одеса, 65020, Україна

<sup>2</sup> Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

(Одержано 20.11.2014; у відредагованій формі – 25.11.2014; опубліковано online 25.03.2015)

У роботі встановлено, що застосування гідротермальної обробки аморфного матеріалу, отриманого в результаті гідролізу тетрабутоксиду титану, дозволяє отримати наноструктуровану суміш анатазу та брукіту – фотокаталітично активних фаз діоксиду титану, яка за умови розмірів частинок в околі 4 нм та величини питомої площі поверхні  $175 \text{ м}^2/\text{г}$  характеризується температурною стійкістю щодо фазової трансформації в рутит.

**Ключові слова:** Брукіт, Анатаз, Наночастинки, Фазова трансформація, Тетрабутоксид титану, Гідротермальна обробка.

PACS numbers: 61.46. – w , 61.82.Rx

### 1. ВСТУП

Діоксид титану існує в трьох модифікаціях – анатаз, брукіт та рутит. Анатаз (тетрагональна структура, група симетрії  $D_{4h}^{19}$ ) необоротно перетворюється в рутит (тетрагональна структура, група симетрії  $D_{4h}^{14}$ ) при нагріванні, причому температура переходу визначається його морфологічними характеристиками [1]. Метастабільна фаза брукіту (ромбоєдрична структура, група симетрії  $D_{4h}^{15}$ ) вивчена порівняно слабо, хоча в ряді робіт, зокрема [2], відзначено його вищу фотокаталітичну активність порівняно з анатазом. Поверхнева енергія частинок брукіту у 2,5 рази вища, ніж анатазу ( $1,0 \pm 0,2$  та  $0,4 \pm 0,1 \text{ Дж}/\text{м}^2$  відповідно) [3]. У більшості випадків брукіт отримується в гідротермальних умовах при температурах 100-200 °C [4]. Монофазний брукіт з кристалітами субмікронних розмірів типово отримується гідротермальним методом при відносно високих температурах і тиску ( $P = 1-40 \text{ МПа}$ ,  $T = 200-400 \text{ °C}$ ) [5]. Водночас, в цілому ряді робіт, зокрема [6-11], відзначалося формування брукіту як домішки при синтезі анатазу золь-гель методом.

Функціональні властивості діоксиду титану визначаються його фазовим складом, ступенем дисперсності та морфологією частинок. Сучасні хімічні технології дозволяють отримувати даний матеріал у вигляді пористого ксерогелю, аерогелю, сферичних частинок, стержнів, волокон або трубок зі структурою анатазу, брукіту та рутиту [12-16], причому на першому місці серед методів контрольованого синтезу стоять різні модифікації золь-гель методу. Загалом, золь-гель метод включає в себе формування металооксиполімерних ланцюгів – золю або гелю з розчинних полігідроксокомплексів, що утворилися в результаті гідролізу металоорганічних комплексних або неорганічних сполук. Зміна реакційних параметрів (тривалість реакції, температура, концентрація і хімічний склад реагентів) дозволяє контролювати характеристики кінцевого продукту. Ключову роль при отриманні наноструктур із заданими характеристиками відіграє контроль перебігу поліконденсаційних процесів в золі, оскільки саме на цій стадії визначаються морфо-

логічні характеристики та фазовий склад діоксиду титану.

Універсальними прекурсорами при золь-гель синтезі  $\text{TiO}_2$  є алкоколяти титану [17, 18]. Їх основною перевагою є відсутність сторонніх катіонів в реакційному середовищі, в той час як молекули спиртів можуть бути порівняно легко видалені промиванням чи термообробкою. Додатковою перевагою є можливість варіювання швидкостями гідролізу і поліконденсації зміною концентрації нуклеофільних агентів. Крім того, реакційну здатність алкоколятів можна варіювати шляхом утворення змішано-лігандних комплексів [19].

На можливість керування фазовим складом гідратованого діоксиду титану, отриманого гідролізом тетрабутоксиду титану зміною ступеня кислотності реакційного середовища, вказано в роботі [20]. Авторами [21] встановлено, що при значеннях  $\text{pH} < 0,25$  у розбавлених кислотних розчинах аморфний гідратований  $\text{TiO}_2$  кристалізується в формі рутиту, а при  $0,75 < \text{pH} < 0,9$  водночас формуються зародки фаз анатазу та брукіту.

Зменшення розмірів кристалітів обох поліморфів при зниженні температури гідролізу та термообробки інтерпретується як наслідок наявності на поверхні матеріалу хемосорбованих ОН-груп, наявність яких гальмує ріст зерен.

Метою проведеного дослідження стало визначення впливу умов синтезу на фазовий склад та морфологічні характеристики ультрадисперсного  $\text{TiO}_2$  методом гідролізу тетрабутоксиду титану та дослідження отриманого матеріалу методами рентгеноструктурного аналізу, дериватографічного аналізу та адсорбційної порометрії.

### 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

#### 2.1 Особливості синтезу нанопористих та наноструктурних діоксидів титану

Утворення осаду гідроксиду титану при осадженні розбавлених розчинів солей  $\text{Ti(IV)}$  лугом при кімнатній температурі відбувається при  $\text{pH} = 1,4$ . Свіжоосаджений гідроксид титану є сполукою змінного складу з

найбільш імовірною формулою  $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (існують і кілька інших точок зору, згідно з якими гідроксиду титану приписують формулу  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  або  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ ) [22]. Основними гідроксокомплексними сполуками  $\text{Ti}(\text{IV})$ , що знаходяться в рівновазі з осаждженою фазою гідроксиду, є  $\text{Ti OH}^+$  і  $\text{Ti OH}_2^+$ .

Мономерні гідролізовані іони існують тільки в дуже розведених розчинах. Перебіг процесів гідролізу та подальшої гідролітичної поліконденсації (за рахунок реакцій оляції і оксоляції) призводить до утворення поліядерних гідроксокомплексів титану, про що свідчить повільне зниження рН в ході старіння розчинів і осадження гідроксиду титану. Надалі поліядерні комплекси, що мають знижену розчинність, розростаються до розмірів колоїдних частинок [23]. Відзначалося, що отримані золь-гель методом частинки гідроксиду титану, що мають сферичну форму і розмір близько 100 нм, складаються з щільно упакованих первинних аморфних часток розміром 2-3 нм [24].

Переваги застосування алкоксидів титану в якості прекурсорів при золь-гель синтезі  $\text{TiO}_2$  призвело до активних досліджень перебігу реакцій гідролізу  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  [18]. Для випадку тетрабутоксиду титану схематична реакція гідролізу може бути описана як  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ti}(\text{OH})_4 + 4\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , проте вона не відображає об'єднання гідроксокомплексів при поліконденсації за участі  $\text{OH}$ -груп [17]. Кристалічна структура концентрації алкоксидів [17]. Якщо реакція поліконденсації відбувається паралельно з гідролізом, типово формується аморфний продукт, причиною чого є інгібувальний вплив алкілів.

## 2.2 Процес синтезу

Перший етап синтезу діоксиду титану передбачав гідроліз тетрабутоксиду титану в суміші безводного етанолу, азотної кислоти та дистильованої води. Готувався розчин тетрабутоксиду титану в безводному етанолі (кінцеве значення рН = 4). Паралельно готувався водний розчин етанолу, азотної кислоти та PEG300 (кінцеве значення рН = 0,9), який по краплях додавався до розчину тетрабутоксиду титану за умови інтенсивного перемішування. Кінцеве значення рН реакційного середовища дорівнювало 0,9. Об'ємне співвідношення компонент становило  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{PEG300} = 1 : 15 : 0,3 : 4 : 0,004$ . При плануванні експерименту були застосовані результати роботи [25].

Отриману суміш перемішували впродовж 2 годин до формування осаду. Регулюючим фактором була концентрація азотної кислоти, яка прискорювала гідроліз, водночас уповільнюючи реакцію поліконденсації. Низькі значення рН реакційного середовища підвищували агрегативну стійкість золю.

На другому етапі було застосовано два варіанти продовження синтезу. У першому випадку осад відокремлювали від маточного розчину центрифугуванням і повторно диспергували в етанолі, щоб мінімізувати агломерацію частинок. У другому випадку проводилася його гідротермальна обробка: початковий розчин, що містить аморфний осад, поміщався в автоклав з тефлоновим покриттям та витримувався при температурі 160 °C впродовж 5 годин. Після гідротермальної обробки суспензію центрифугували; відокремлений

матеріал промивали етанолом і сушили при температурі 60-70 °C.

Було синтезовано дві серії зразків: система А (матеріали, отримані за умови гідротермальної обробки) та система В (матеріали, отримані за умови прямого осадження золю).

## 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Рентгенодифрактометричні дослідження отриманих зразків здійснювалися із застосуванням дифрактометра ДРОН-4-07 з фокусуванням рентгенівських променів за схемою Брегга-Брентано у випромінюванні мідного аноду ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ) та Ni-фільтром.

Аналіз дифрактограм системи А та В показав, що в обох випадках було отримано суміші фаз анатазу та брукіту. Точне аналітичне розділення основних рефлексів анатазу та брукіту ((110) та (120) і (111), відповідно), які накладаються в околі  $2\theta = 25^\circ$ , для випадку нанокристалічного матеріалу проблемне, проте зміни вмісту брукіту чітко фіксуються за рефлексом (121) при  $2\theta = 30,81^\circ$  (рис. 1). Встановлено, що матеріал системи А, отриманий з застосуванням гідротермальної обробки, характеризується відносно більшим вмістом брукіту.

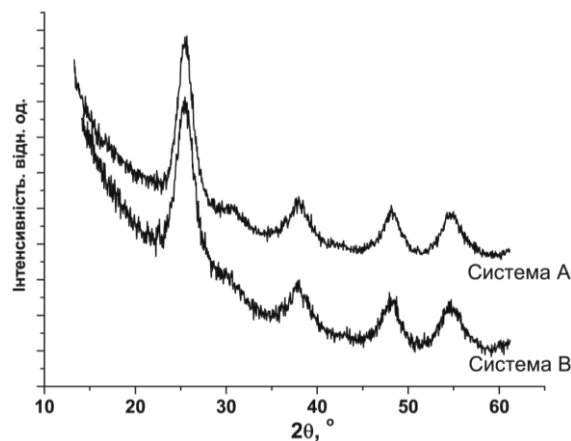


Рис. 1 – Дифрактограми  $\text{TiO}_2$  вихідних зразків систем А та В

Наявність уширення рефлексів на дифрактограмах (рис. 1) свідчить про дисперсність матеріалу. Середній розмір частинок  $L$  розраховувався із застосуванням формули Шеррера:  $L = \lambda / \Delta 2\theta \cos\theta_0$  [26], де  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівських променів,  $\Delta 2\theta$  – ширина піку на половині висоти,  $\theta_0$  – кут дифракції. Як показали результати розрахунків, середній розмір частинок анатазу для вихідних матеріалів систем А та В становить близько 4,3 та 3,4 нм, відповідно.

Термодериватографічні дослідження отриманих матеріалів здійснювалися за допомогою термічного аналізатора STA 499 F3 JUPITER в діапазоні температур 20-800 °C. Енергії активації розраховувалися на основі аналізу кривих ДТА з застосуванням методики [27].

Для матеріалу системи А втрата маси в температурному діапазоні 52-770 °C (рис. 2) становила близько 18,5 %. Основний етап втрати маси (приблизно 7,7 %) завершується при температурі близько 160 °C і відповідає дегідратації матеріалу. Процес має ендоте-

рмічний характер (енергія активації 72 кДж/моль) з максимумом поглинання тепла в околі температури 102 °С. В інтервалі температур 158-300 °С спостерігається остаточна втрата зв'язаної води (до 6 %). У температурному інтервалі 300-606 °С реєструються два екзотермічні ефекти з максимумами при температурах 449 та 502 °С, відповідно, які супроводжуються втратами до 4,8 % і відповідають фазовому переходу анатаз-рутил.

Загальна втрата маси для матеріалу системи В становила 23,58 % (рис. 3) причому близько 22 % втрачалось під час ендотермічного процесу (енергія активації 28 кДж/моль) з максимумом при температурі 138 °С. В інтервалі температур 220-604 °С спостерігався екзотермічний процес з максимумом при температурі 320 °С, обумовлений фазовим переходом анатаз-рутил, при цьому втрачалось 1,56 % маси. Втрата маси завершувалась при температурі 540 °С. В околі температур 700 °С спостерігався ще один ендотермічний процес, який не супроводжувався змінами маси зразка.

Таким чином, при схожості перебігу термоіндуктованих процесів на початковому етапі відпалу, спостерігаються відмінності в поведінці матеріалів систем А та В при вищих температурах. Для пояснення зафіксованого результату були проведені рентгеноструктурні дослідження матеріалів, отриманих відпалом зразків систем А та В впродовж 1 години при темпе-

ратурах 200, 400 та 600 °С, відповідно.

Рентгенофазовий аналіз зразків системи А (рис. 4) показав, що отримані відпалом при температурах 200 та 400 °С матеріали залишилися сумішшю фаз анатазу та брукіту. При цьому на  $2\theta = 31,3^\circ$  фіксується слабкий та вузький пік, присутність якого виходить за межі похибки експерименту, який можна поставити у відповідність рефлексу (121) фази брукіту [28]. Таким чином, незначна частина нанокристалітів брукіту в матеріалі активно росте навіть при відносно низькій температурі відпалу 200 °С. Водночас під час відпалу при цій температурі спостерігається ріст відносного вмісту фази анатазу (до 64 %). Цей факт можна пояснити тим, що частина анатазу перебуває у вигляді слабкокристалічних частинок, які перекристалізуються при відпалі. Збільшення температури термообробки до 400 °С викликає ріст відносного вмісту фази брукіту (до 56 %). Очевидно, спостерігається фазовий перехід анатаз-брукіт, проте присутності фази рутилу не фіксується. Виходячи з оцінки зміни ширини рефлексів можна стверджувати, що середній розмір частинок матеріалу змінюється мало і лежить в межах 4 нм. Після відпалу при температурі 600 °С відбувся фазовий перехід частини брукіту та анатазу у рутил, вміст якого перевищує при цьому 40 % (рис. 4). Водночас фіксується ріст розмірів частинок анатазу та брукіту до 10-15 нм.

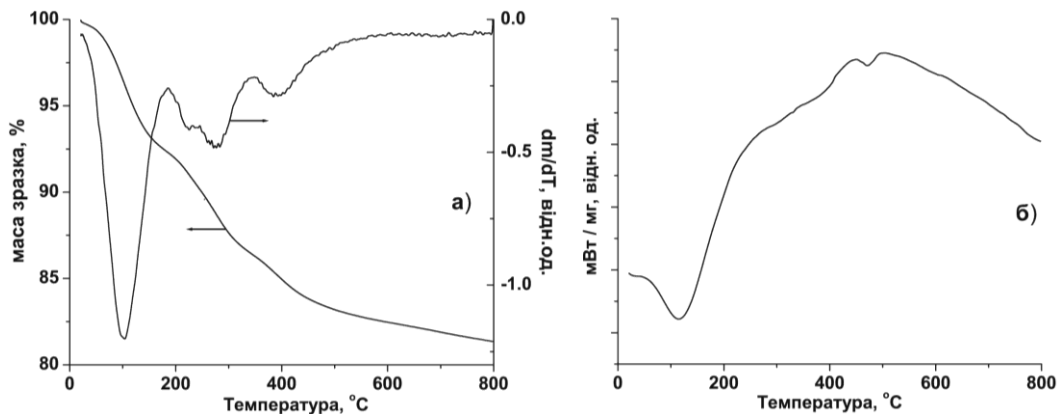


Рис. 2 – Результати термогравіметричного, диференціально-термогравіметричного (а) та диференціально-термічного (б) аналізу для вихідного зразка системи А

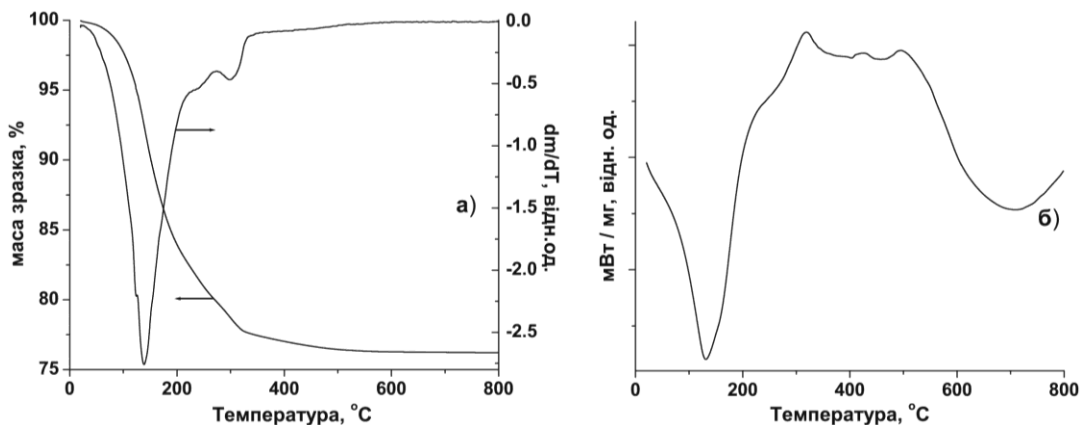


Рис. 3 – Результати термогравіметричного, диференціально-термогравіметричного (а) та диференціально-термічного (б) аналізу для вихідного зразка системи В

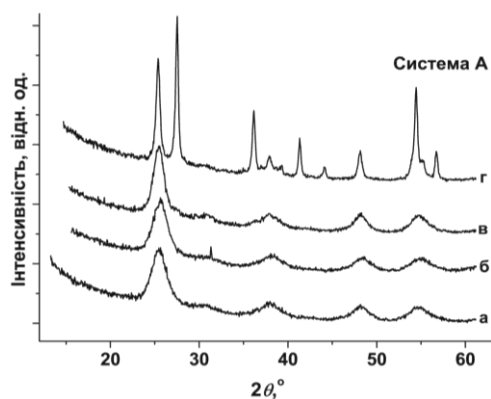


Рис. 4 – Дифрактограми зразків системи А: вихідного (а) та отриманих відпалом на повітрі впродовж 1 год при температурах 200 (б), 400 (в) та 600 °С (г)

Рентгенофазовий аналіз відпалених зразків системи В (рис. 5) показав, що при температурі 200 °С матеріал, як і у випадку системи А, є сумішшю фаз анатазу та брукіту, проте активного росту частини кристалітів останнього не фіксувалося (рис. 4).

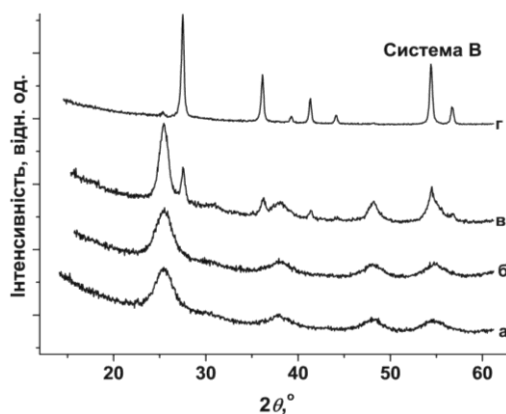


Рис. 5 – Дифрактограми зразків системи В: вихідного (а) та отриманих відпалом на повітрі впродовж 1 год при температурах 200 (б), 400 (в) та 600 °С (г)

Аналогічно до розглянутого вище випадку, спостерігається збільшення відносного вмісту фази анатазу

з відсутністю змін середнього розміру його кристалітів. Ситуація змінюється для матеріалу системи В, отриманого відпалом при температурі 400 °С, у фазовому складі якого зафіксовано 15-17 % рутилу.

Для інтерпретації отриманого результату можна запропонувати наступну модель. У першому випадку брукіт присутній у вигляді окремих частинок, що доводить існування рефлексу при  $2\theta = 31,3^\circ$ . Цьому сприяє гідротермальний режим обробки, при якому збільшується ймовірність реалізації термодинамічно нестійких фазових конфігурацій [29]. У другому випадку домінуючою є ситуація, коли фази анатазу та брукіту співіснують в межах однієї частинки. Відповідно до даних [30] зародки фази брукіту, що формуються на поверхнях (112) кристалітів анатазу, стають областями, в яких розпочинатиметься перехід анатаз-рутил. Таким чином, фазова стійкість отриманого матеріалу є меншою. Близький результат було отримано авторами роботи [31]. Для зразка системи В, отриманого відпалом при температурі 600 °С, рутил з частинок 25-30 нм є абсолютно домінуючою фазою, а вміст фази анатазу не перевищує 2-3 %. Викладені вище міркування повністю узгоджуються з результатами досліджень структурно-адсорбційних характеристик матеріалів досліджуваних систем. Застосовувався метод адсорбції азоту при температурі 77 К (сорбметр Quantachrome Autosorb Nova 2200e). Питомою площею поверхні вихідних матеріалів систем А та В становила 60 та 10 м<sup>2</sup>/г, тоді як відпал при температурі 200 °С призвів до росту питомої площі поверхні до 175 та 107 м<sup>2</sup>/г, відповідно.

#### 4. ВИСНОВКИ

Застосовуючи методи рентгеноструктурного аналізу, термогравіметрії та адсорбційної порометрії встановлено, що гідротермальна обробка продукту гідролізу тетрабутоксиду титану з наступним відпалом при температурах до 400 °С, дозволяє отримати наноструктурований композит фаз анатаз / брукіт з величиною питомою площею поверхні до 175 м<sup>2</sup>/г. Виявлено, що отриманий матеріал характеризується фазовою стабільністю переходу (анатаз / брукіт) → рутил, що може бути використано при проектуванні матеріалів для фотокаталітичних застосувань.

### Влияние гидротермальной обработки на фазовый состав диоксида титана, полученного методом гидролиза $Ti(OC_4H_9)_4$

М.Г. Мизилевская<sup>1</sup>, В.О. Коцюбинский<sup>2</sup>, О.Х. Тадеуш<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Южноукраинский национальный педагогический университет имени К.Д. Ушинского, ул. Старопортофранковская, 26, 65020 Одесса, Украина

<sup>2</sup> Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефаныка, ул. Шевченко, 57, 76025 Ивано-Франковск, Украина

В работе установлено, что применение гидротермальной обработки аморфного материала, полученного в результате гидролиза тетрабутоксид титана, позволяет получить наноструктурированную смесь анатаза и брукита – фотокаталитически активных фаз диоксида титана, которая при условии размеров частиц в пределах 4 нм и величины удельной площади поверхности 175 м<sup>2</sup>/г характеризуется температурной устойчивостью относительно фазовой трансформации в рутил.

**Ключевые слова:** Брукит, Анатаз, Наночастицы, Фазовая трансформация, Тетрабутоксид титана, Гидротермальная обработка.

## Effect of Hydrothermal Treatment on Phase Composition of Titanium Dioxide Obtained by $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ Hydrolysis

M.G. Mizilevska<sup>1</sup>, V.O. Kotsyubynsky<sup>2</sup>, O.H. Tadeush<sup>1</sup>

<sup>1</sup> South Ukrainian National Pedagogical University named after K.D. Ushynsky,  
26, Staroportofrankivs'ka Str., 65020 Odesa, Ukraine

<sup>2</sup> Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine

The use of hydrothermal treatment of amorphous material obtained by hydrolysis of titanium tetrabutoxide provides a nanostructured mixture of anatase and brookite – photocatalytic active phases of titanium dioxide, which are characterized by resistance to temperature phase transition in rutile if particle size is about 4 nm and value of the specific surface area is 175 m<sup>2</sup>/g.

**Keywords:** Brookite, Anatase nanoparticles, Phase transformation, Tetrabutoxide titanium, Hydrothermal treatment.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, *J. Mater. Sci.* **46**, 855 (2011).
2. W.-K. Li, X.-Q. Gong, G. Lu, A. Selloni, *J. Phys. Chem. C* **112**, 6594 (2008).
3. M.R. Ranade, A. Navrotsky, H.Z. Zhang, *PNAS* **99**, 6476 (2002).
4. J. Xie, X. Lü, J. Liu, H. Shu, *Pure Appl. Chem.* **81**, 2407 (2009).
5. Z. Keesmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **346**, 30 (1966).
6. C.C. Wang, J. Ying, *Chem. Mater.* **11**, 3113 (1999).
7. Q. Zhang, L. Gao, *Langmuir* **19**, 967 (2003).
8. P. Arnel, R.J.P. Corriu, I. Leclercq, P.H. Mutin, A. Vioux, *J. Mater. Chem.* **6**, 1925 (1996).
9. Y. Djaoued, R. Bruning, D. Bersani, P.P. Lottici, S. Badilescu, *Mater. Lett.* **58**, 2618 (2004).
10. A. Pottier, C. Chaneac, E. Tronc, L. Mazerlolle, J.P. Jolivet, *J. Mater. Chem.* **11**, 1116 (2001).
11. S.L. Isley, R.L. Penn, *J. Phys. Chem. B* **110**, 15134 (2006).
12. M.R. Ayers, A.J. Hunt, *Mater. Lett.* **34**, 290 (1998).
13. A. José Rodríguez, Marcos Fernández-García, *Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials*. (Hoboken: Wiley-Interscience a John Wiley & Sons: 2007).
14. A. Chemseddine, T. Moritz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 235 (1999).
15. X. Chen, S.S. Mao, *Chem. Rev.* **107**, 2891 (2007).
16. T. Kasuga, M. Hiramoto, A. Hoson, *Langmuir* **14**(12), 3160 (1998).
17. M. Gobal, W.J. Moberly Chan, L.C. De Jonghe, *J. Mater. Sci.* **32**, 6001 (1997).
18. C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* ( Boston: Academic Press: 1990).
19. *Функциональные наноматериалы* (Ред. Ю.Д. Третьякова) (Москва: Физматлит: 2010) (*Funktsional'nyye nanomaterialy* (Red. Yu.D. Tret'yakova) (Moskva: Fizmatlit: 2010)).
20. J.-P. Nikkanen, *J. Cryst. Growth* **304**, 179 (2007).
21. S.G. Kumar, K. S. R. Koteswara, *Nanoscale* **6**, 11474 (2014).
22. А.Я. Горощенко, *Химия титана. Ч. 2* (Киев: Наук. думка: 1972) (A.Ya. Goroshchenko, *Khimiya titana. Ch. 2* (Kiev: Nauk. dumka: 1972)).
23. В.В. Попов, *Образование дисперсных систем оксидов, оксигидроксидов и гидроксидов элементов. Обзор* (Москва: НИИТЭХИМ: 1991) (V.V. Popov, *Obrazovaniye dispersnykh sistem oksidov, oksigidroksidov i gidroksidov elementov. Obzor* (Moskva: NIITEKhim: 1991)).
24. H. Zhang, M. Finnegan, J.F. Banfield, *Nano Lett.* **1**, 81 (2000).
25. K. Yu, J. Zhao, Y. Guo, X. Ding, Y. Liu, Z. Wang, *Mater. Lett.* **59**, 2515 (2005).
26. А. Гинье, *Рентгенография кристаллов. Теория и практика* (Москва: Наука: 1961) (A. Gin'ye, *Rentgenografiya kristallov. Teoriya i praktika* (Moskva: Nauka: 1961)).
27. *Термография: Методические указания по дисциплине «Физико-химические методы исследования»* (Сост. Л.Н. Пименова) (Томск: Изд-во Томск. архит.-строит. ун-та: 2005) (*Termografiya: Metodicheskiye ukazaniya po distsipline «Fiziko-khimicheskiye metody issledovaniya»* (Sost. L.N. Pimenova) (Tomsk: Izd-vo Tomsk. arkhит.-stroit. un-ta: 2005)).
28. H. Zhang, J.F. Banfield, *J. Phys. Chem. B* **104**, 3481 (2000).
29. Li Ji-Guang, T. Ishigaki, X. Sun, *J. Phys. Chem. C* **111**, 4969 (2007).
30. M. Rezaee, S.M.M. Khoie, Kun Hua Liu, *Cryst. Eng. Comm* **13**, 5055 (2011).
31. J. Ovenstone, K. Yanagisawa, *Chem. Mater.* **11**, 2770 (1999).