

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΤΙΤΑΝΙΑ ΓΙΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Κ. Παρασκευοπούλου¹, Γ. Σουρκούνη², Χ. Αργυρούσης^{1,2,*}

¹Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

²Clausthal Centre of Materials Technology, Clausthal-Zell., Germany

(*amca@chemeng.ntua.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση νανοσωματιδίων και η εναπόθεσή τους σε διοξείδιο του τιτανίου με την εφαρμογή ηχοχημικής μεθόδου, με απώτερο στόχο τον έλεγχο της επίδρασής τους στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητά τους. Στο πρώτο στάδιο, πραγματοποιήθηκε μελέτη για τη σύνθεση νανοσωματιδίων νιτρίδιου του ινδίου (InN) με τη βοήθεια των υπερήχων, τεχνική η οποία εφαρμόζεται για πρώτη φορά στη σύνθεση των συγκεκριμένων νανοσωματιδίων. Η κρυσταλλικότητα μελετήθηκε με περίθλαση ακτίνων Χ (X-ray Diffraction, XRD) και διαπιστώθηκε η ύπαρξη κυβικής δομής με σταθερά πλέγματος $a_0=0.468$ nm, και εξαγωνικής δομής με $a_0=0.36$ nm, ενώ το μέγεθος των νανοσωματιδίων InN υπολογίστηκε μέσω της εξίσωσης Scherrer περίπου στα 20 nm. Στη συνέχεια, με την εφαρμογή της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διελεύσεως υψηλής ανάλυσης (HRTEM), αποδείχθηκε πως το μέσο μέγεθος του κρυστάλλου κυμαίνεται στα 30 nm, αποτέλεσμα που εμφανίζει μικρή απόκλιση από τα αποτελέσματα του XRD. Ακολούθως, εφαρμόστηκαν υπέρηχοι για την διακόσμηση της εμπορικής μικρομετρικής τιτανίας Kronos1077, με τα νανοσωματίδια InN. Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το XRD και το HRTEM, αποδείχθηκε η ύπαρξη «μικρής» κατανομής νανοσωματιδίων InN στην επιφάνεια της τιτανίας, αποτέλεσμα αναμενόμενο, καθώς το κατά βάρος ποσοστό της διακόσμησής της ήταν 10% w/w. Πραγματοποιήθηκε επίσης επιτυχής εναπόθεση φωσφιδίου του ινδίου (InP) πάνω στην τιτανία, ενώ τέλος, παρασκευάστηκε αιώρημα νανοσωματιδίων Au, ακολούθησε η σύνδεσή τους με τα νανοσωματίδια InN και η τελική τους διακόσμηση σε τιτανία με ηχοχημική μέθοδο. Στο δεύτερο στάδιο των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε έλεγχος της φωτοκαταλυτικής δράσης των υλικών InN, InP, TiO₂, TiO₂/InN, TiO₂/InP, και TiO₂/InN/Au, έναντι του ρύπου methylene blue (MB), υπό την επίδραση ακτινοβολίας UV-A. Με βάση τα αποτελέσματα, η εναπόθεση των InN και InP στην τιτανία, βελτίωσε τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητά της, σε ποσοστό 41.8 % και 38.5% αντίστοιχα. Τέλος, η προσθήκη χρυσού στην σκόνη TiO₂/InN, φάνηκε πως εμπόδισε τη φωτοκαταλυτική δράση.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η νανοτεχνολογία αποτελεί έναν επιστημονικό κλάδο, ο οποίος τα τελευταία χρόνια αναπτύσσεται ραγδαία. Βασικό αντικείμενο μελέτης του αποτελούν τα νανοσωματίδια και νανοδομημένα υλικά, τα οποία κατέχουν εξέχουσα θέση στην τεχνολογική εξέλιξη. Τα υλικά αυτά, λόγω της μεγάλης μείωσης του μεγέθους τους και του υψηλού λόγου επιφάνειας προς τον όγκο, παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές στις οπτικές, μαγνητικές και ηλεκτρικές ιδιότητές τους συγκριτικά με αυτές που έχουν σε μεγαλύτερη διάσταση ^[1, 2, 3].

Τις τελευταίες δεκαετίες, εξαιτίας της επιθυμίας σύνθεσης νανοδομών με τις επιθυμητές διαστάσεις και μορφολογίες, έχουν αναπτυχθεί διάφορες χημικές τεχνικές όπως η sol-gel, οι υδροθερμικές διεργασίες, η εφαρμογή μικροκυμάτων, η υπερήχηση, αλλά και η φυσική και χημική εναπόθεση ατμών ^[4,5,6,7], στις οποίες είναι ικανός ο έλεγχος των πειραματικών συνθηκών, ή η δυνατότητα εισαγωγής διάφορων προσθέτων, έτσι ώστε να προκύπτουν τα επιθυμητά προϊόντα. Μεταξύ των μεθόδων αυτών, η εφαρμογή των υπερήχων, μέσω του φαινομένου σπηλαιώσης, παρέχει ασυνήθιστες συνθήκες αντίδρασης, όπως είναι οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, για μικρό χρονικό διάστημα. Η συγκεκριμένη τεχνική, εφαρμόζεται στη σύνθεση διάφορων ειδών

νανοσωματιδίων, όπως είναι τα νανοσωματίδια ημιαγωγών και χαλκογενιδίων αλλά βρίσκει χρήση και σε επικαλύψεις επιφανειών σωματιδίων [8,9,10]. Λαμβάνοντας λοιπόν υπ' όψιν αυτά τα πλεονεκτήματα, έγινε μελέτη για τη σύνθεση νανοσωματιδίων νιτριδίου του ινδίου (InN), ενός ημιαγωγού που ανήκει στην κατηγορία III νιτριδίων, εφαρμόζοντας υπερήχους.

Οι ημιαγωγοί είναι ιδιαίτερα χρήσιμοι ως φωτοκαταλύτες, εξαιτίας της ηλεκτρονικής δομής και των ιδιοτήτων τους. Με τον όρο φωτοκατάλυση περιγράφεται η διαδικασία στην οποία το φως χρησιμοποιείται για να ενεργοποιήσει μια ουσία, η οποία ονομάζεται φωτοκαταλύτης και τροποποιεί τον ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης χωρίς όμως να συμμετέχει στον χημικό μετασχηματισμό. Πρόκειται για μια διεργασία η οποία εφαρμόζεται στη διάσπαση των οργανικών ρύπων, την απολύμανση του νερού και του αέρα, καθώς επίσης και την παραγωγή ανανεώσιμων καυσίμων και οργανικών συνθέσεων. Στους ημιαγωγούς, αν τα ηλεκτρόνια σθένους απορροφήσουν με κάποιον τρόπο κατάλληλο ποσό ενέργειας, τότε είναι δυνατόν να ξεπεραστεί το ενεργειακό χάσμα, να εισέλθουν τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας και να καταστούν ελεύθερα. Ένα τέτοιο ηλεκτρόνιο πλέον στη ζώνη αγωγιμότητας, κινείται στον κρύσταλλο και ανταποκρίνεται σε ηλεκτρικά πεδία, λόγω των κενών γειτονικών ενεργειακών ζωνών.

Μελέτες έχουν δείξει πως το διοξείδιο του τιτανίου ($E_g = 3.2 \text{ eV}$) και συγκεκριμένα στη μορφή του ανατάση, αποτελεί από τους πλέον δραστικούς ημιαγωγούς για την οξειδωτική καταστροφή των οργανικών ενώσεων, ενώ φαίνεται να είναι ο πιο αποτελεσματικός στην καταστροφή των οργανικών ρύπων [11]. Ωστόσο, η αδυναμία απορρόφησης στο ορατό φως, δημιούργησε την ανάγκη για τη σύνδεσή του με άλλους ημιαγωγούς, ώστε να βελτιωθεί η φωτοκαταλυτική του δράση. Με βάση λοιπόν αυτό το υπόβαθρο, πραγματοποιήθηκε επικάλυψη της τιτανίας με νανοσωματίδια InN, InN/Au αλλά και φωσφιδίου του ινδίου (InP) με ηχοχημική μέθοδο, με στόχο τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής της δράσης έναντι του οργανικού ρύπου methylene blue (MB).

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Η επεξεργασία των γραφημάτων XRD πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια του νόμου Bragg (Εξ. (1)), με βάση τον οποίο υπολογίστηκε η απόσταση μεταξύ των ατόμων του κρυστάλλου. Στη συνέχεια, εφαρμόστηκε η Εξ. Scherrer (Εξ. (2)), η οποία καθιστά δυνατό τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των νανοσωματιδίων συνδέοντάς τον με τη διαπλάτυνση των κορυφών του γραφήματος XRD.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

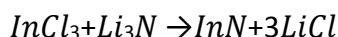
$$D = \frac{\kappa \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (2)$$

Όσον αφορά στον βαθμό αποχρωματισμού (Degradation %) της χρωστικής, υπολογίστηκε από τη μείωση της χαρακτηριστικής κορυφής μέγιστης απορρόφησης του μπλε του μεθυλενίου, η οποία παρατηρείται στα 664 nm, πριν και μετά την ακτινοβολία του διαλύματος, παρουσία καταλύτη σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$\text{Degradation \%} = 1 - \frac{A_i}{A_o} \quad (3)$$

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η σύνθεση των νανοσωματιδίων InN με την εφαρμογή υπερήχων, πραγματοποιήθηκε με βάση την αντίδραση:

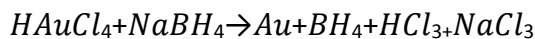


Αρχικά, σε 50 ml ξυλενίου προστέθηκαν 440 mg InCl_3 , το διάλυμα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για 45 min, και στη συνέχεια προστέθηκαν 105 mg Li_3N . Οι συνθήκες ηχοβολήσης που εφαρμόστηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Όσον αφορά στην επικάλυψη της τιτανίας Kronos1077 με νανοσωματίδια InN μεταβιβάστηκαν σκόνη InN και τιτανίας με λόγο 1:10, και προστέθηκαν 40 ml απεσταγμένο νερό. Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι συνθήκες ηχοβολήσης αυτού του πειράματος. Και στις δύο περιπτώσεις μετά

το τέλος της ηχοβόλησης, ακολούθησε φυγοκέντρηση για απομάκρυνση του διαλύτη, και έκπλυση του δείγματος με 40 ml απεσταγμένο νερό και φυγοκέντρηση, προκειμένου να απομακρυνθούν τα παραπροϊόντα. Τέλος, ακολούθησε ξήρανση στους 100 °C για 6 h ώστε να απομακρυνθεί οποιοδήποτε δείγμα διαλύτη.

Το αιώρημα νανοσωματιδίων Au, συντέθηκε με απλή ανάδευση, και πραγματοποιήθηκε με βάση την παρακάτω αντίδραση:



Οι συνθήκες ηχοβόλησης που εφαρμόστηκαν για τη σύνδεση των νανοσωματιδίων InN με το αιώρημα Au, σε αναλογία 10:1, καθώς επίσης και για τη σύνδεση τιτανίας με InN/Au, παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Τέλος, πραγματοποιήθηκε επικάλυψη της τιτανίας Kronos1077, με σκόνη φωσφιδίου του ινδίου. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε σύστημα Sonics Vibra-Cell, έντασης 750 W και σε θερμοκρασία δωματίου, όμως εξαιτίας των υπερήχων, η θερμοκρασία των δειγμάτων απέκτησε υψηλότερες τιμές. Επίσης, για τα πειράματα ηχοβόλησης, εφαρμόστηκε ηχώδειο διαμέτρου 6.5 mm.

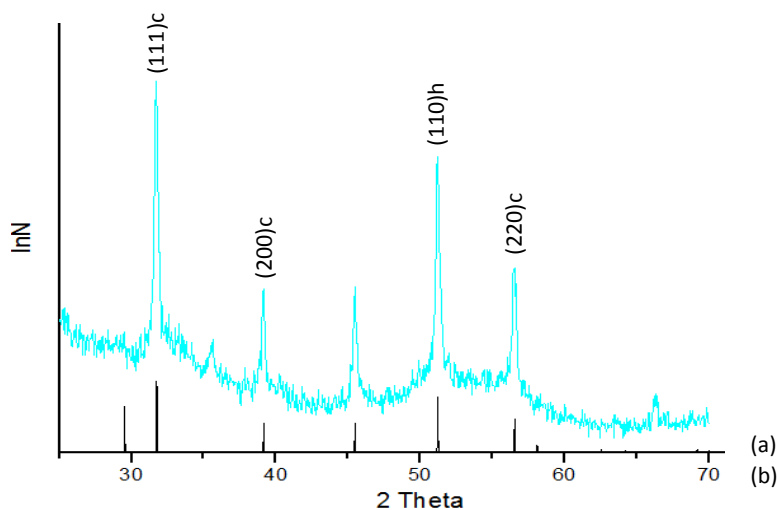
Πίνακας 1. Συνθήκες ηχοβόλησης για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων και τη διακόσμηση της τιτανίας Kronos1077 με τα επιμέρους υλικά

Διεργασία	t _{ηχ.} (h)	Ένταση υπερήχων (%)	T _{final} (°C)
Σύνθεση InN NPs	3	60	93
Επικάλυψη TiO ₂ με InN NPs	2,5	50	80
Σύνδεση InN NPs με αιώρημα Au	2,5	35	80
Επικάλυψη TiO ₂ με InN -Au	2,5	55	92
Επικάλυψη TiO ₂ με InP	2,5	55	87

Όσον αφορά στα φωτοκαταλυτικά τεστ, παρασκευάστηκαν 500 ml πρότυπου διαλύματος μπλε του μεθυλενίου, συγκέντρωσης 2.10⁻⁵ M. Αρχικά, το διάλυμα αφέθηκε για 30 min υπό ανάδευση, και στη συνέχεια, ακολούθησε προσθήκη ποσότητας καταλύτη, και τοποθέτηση του μίγματος εντός θαλάμου με λαμπτήρες που εκπέμπουν στο UV-A φάσμα μεταξύ 400-315 nm, υπό συνεχή ανάδευση. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα, γινόταν παραλαβή δείγματος και μέτρηση της απορρόφησής του σε περιοχή 400-800 nm.

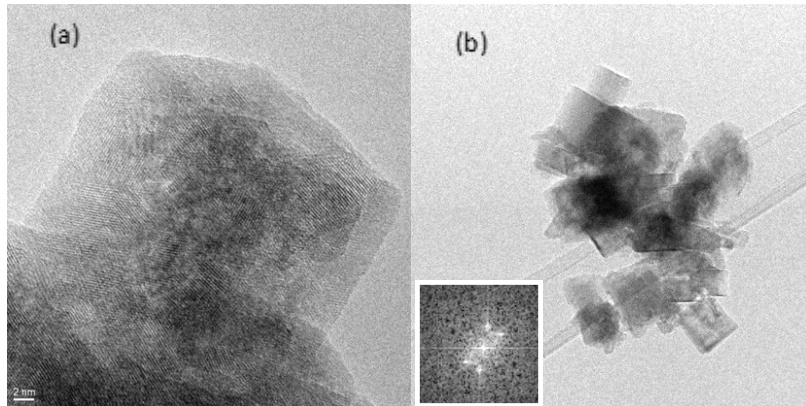
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Παρακάτω, παρουσιάζεται το γράφημα XRD και οι εικόνες HRTEM των νανοσωματιδίων InN που συντέθηκαν με ηχοχημική μέθοδο.



Σχήμα 1. (α) Γράφημα XRD νανοσωματιδίων InN που προέκυψαν με ηχοχημική μέθοδο, (β) Τυπικό γράφημα XRD νανοσωματιδίων InN.

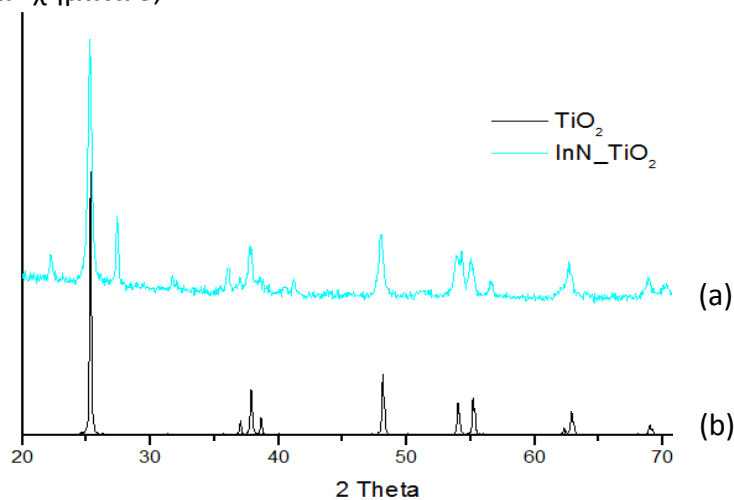
Με βάση το Σχήμα 1, υπολογίστηκε η σταθερά πλέγματος για την κυβική δομή, $a_0=0.468$ nm, τιμή η οποία βρίσκεται σε συμφωνία με προηγούμενες αναφορές [12]. Επίσης, για την εξαγωνική δομή, υπολογίστηκε η σταθερά πλέγματος $a_0=0.36$ nm, όμως επειδή δεν προέκυψε άλλη κορυφή που να αντιπροσωπεύει την εξαγωνική φάση των νανοσωματιδίων, δεν ήταν δυνατός ο υπολογισμός της δεύτερης σταθεράς πλέγματος c_0 . Ωστόσο, με βάση κάποιες προηγούμενες έρευνες, έχει βρεθεί $c_0=0.5687$ nm [19].



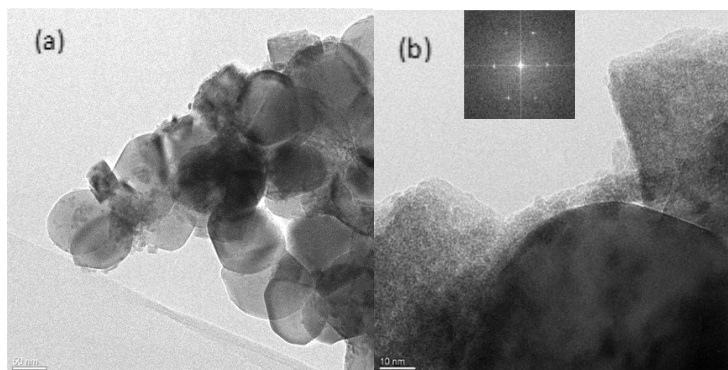
Σχήμα 2. Εικόνες HRTEM νανοσωματιδίων InN μεγένθυσης (a) 2 nm, (b) 50 nm.

Με βάση το Σχήμα 2, το μέσο μέγεθος του κρυστάλλου κυμαίνεται στα 30 nm. Πρέπει να σημειωθεί, πως το μέγεθος των κόκκων που προκύπτει είναι ογκομετρικά σταθμισμένο, καθώς ένας μικρός αριθμός μεγαλύτερων κόκκων, μπορεί να αυξήσει κατά πολύ το μέσο ογκομετρικό μέγεθος.

Η κρυσταλλική δομή και μορφολογία της διακοσμημένης τιτανίας με νανοσωματίδια InN, περιγράφονται στα Σχήματα 3, 4.

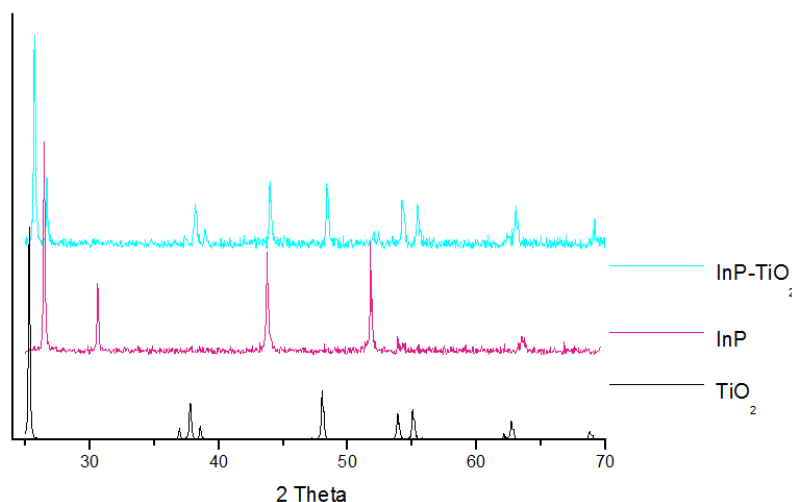


Σχήμα 3. Συγκριτικά γραφήματα XRD (a) σκόνης τιτανίας διακοσμημένης με InN, (b) σκέτης τιτανίας.



Σχήμα 4. Εικόνες HRTEM διακοσμημένης τιτανίας με InN (a) χαμηλή μεγένθυση, (b) (101) TiO₂.

Παρατηρώντας την εικόνα HRTEM χαμηλής μεγέθυνσης, διακρίνονται τα κύρια μορφολογικά χαρακτηριστικά της μήτρας Kronos1077, όπως ήταν αναμενόμενο. Η απόσταση μεταξύ των επιπέδων (101), βρέθηκε ίση με 0.352 nm, τιμή που αντικατοπτρίζει την ύπαρξη της ανατάσης, όπως επιβεβαιώθηκε και από το γράφημα XRD (ICDD n. 21-1272).

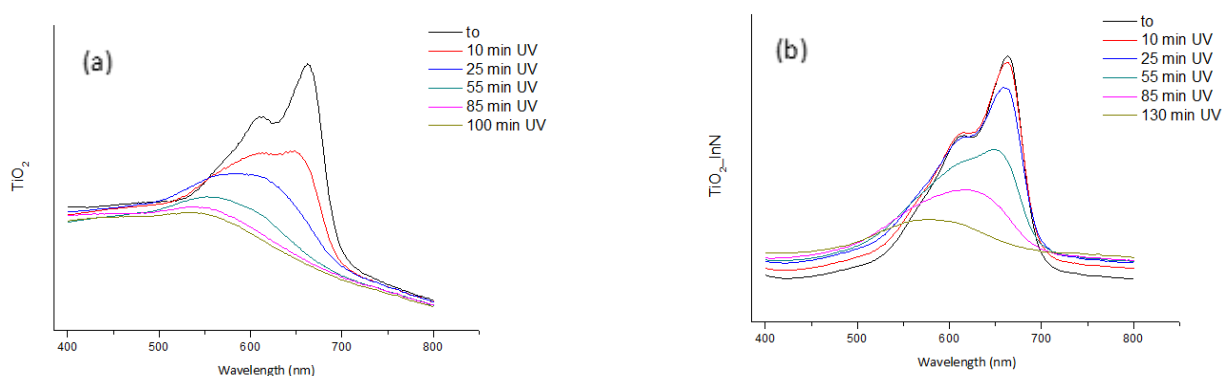


Σχήμα 5. Συγκεντρικά γραφήματα XRD σκέτης τιτανίας, σκόνης InP, και επικαλυμμένης τιτανίας με InP.

Με βάση το Σχήμα 5, διαπιστώνεται η ταύτιση των κορυφών που προέκυψαν από τις αναλύσεις XRD των υλικών που μελετήθηκαν. Το γράφημα που αντιστοιχεί στην τιτανία που είναι διακοσμημένη με InP, αποτελείται από κορυφές οι οποίες συμπίπτουν με αυτές της σκέτης τιτανίας και της σκόνης InP. Το γεγονός αυτό, επιβεβαιώνει πως κατά την επικάλυψη της τιτανίας με InP με την εφαρμογή της ηχοχημικής μεθόδου, δεν εμφανίστηκε κάποια καινούργια κορυφή, η ύπαρξη της οποίας θα μαρτυρούσε τη δημιουργία κάποιου νέου συστατικού.

Τέλος, όσον αφορά στα φωτοκαταλυτικά τεστ, η χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης του δείκτη methylene blue παρατηρείται στα 663-664 nm. Εμφανής ήταν η πτώση της κορυφής αυτής σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης στις περιπτώσεις όπου προστέθηκαν οι καταλύτες TiO_2 , TiO_2/InN , TiO_2/InP , και $\text{TiO}_2/\text{InN}/\text{Au}$ με βάση τα φωτοκαταλυτικά πειράματα. Ωστόσο, διαπιστώθηκε πως καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση εμφάνισε η διακοσμημένη τιτανία με νανοσωματίδια InN, η οποία οδήγησε στην αποδόμηση του ρύπου κατά 62 %, σε αντίθεση με το διοξείδιο του τιτανίου, του οποίου το ποσοστό αποδόμησης έφτασε στο 43 %. Η παρουσία Au αντίθετα, εμπόδισε την αποδόμηση.

Η σύνδεση δύο ημιαγωγών, όπως συμβαίνει στην περίπτωση των TiO_2 και InN, αποτελεί μια άλλη προσέγγιση για την τροποποίηση της επιφάνειας του ημιαγωγού προκειμένου να βελτιωθεί ο διαχωρισμός φορτίου και να ελαχιστοποιηθεί ή να ανασταλεί η επανασύνδεση των φορέων φορτίου (ηλεκτρόνια και οπές). Η διέγερση των διπλών ημιαγωγών έχει ως αποτέλεσμα την έγχυση ηλεκτρονίων στην κατώτερη ζώνη αγωγιμότητας της τιτανίας.



Σχήμα 6. Φάσμα απορρόφησης διαλύματος MB με (a) TiO_2 και (b) TiO_2/InN .

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία, λαμβάνοντας υπ' όψιν τα πλεονεκτήματα της τεχνικής της ηχοβόλησης, πραγματοποιήθηκε σύνθεση νανοϋλικών, όπως είναι το νιτρίδιο του ινδίου (InN). Όπως αποδείχθηκε από τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν, κατέστη δυνατή η σύνθεση νανοσωματιδίων InN μεγέθους 20 nm, με την εφαρμογή υπερήχων για 3 h. Επίσης, όπως διαπιστώθηκε από τις εικόνες HRTEM που παραλήφθηκαν, η βασική δομή των κρυστάλλων που προέκυψαν ήταν η κρυσταλλική.

Εκτός όμως από το σχηματισμό διάφορων υλικών σε μορφή νανοκλίμακας, η ηχοχημεία αποτελεί εξαιρετική τεχνική για την επικάλυψη επιφανειών σωματιδίων. Για το λόγο αυτό, σε επόμενο στάδιο πραγματοποιήθηκε η επικάλυψη της εμπορικής τιτανίας Kronos 1077 με τα νανοσωματίδια InN αλλά και με νανοσωματίδια φωσφιδίου του ινδίου (InP). Η ηχοχημική διαδικασία διήρκησε μόλις 2.5 h, ενώ τα αποτελέσματα έδειξαν την επιτυχημένη εναπόθεση και των δύο συστατικών, στην επιφάνεια της τιτανίας.

Ο απώτερος στόχος δημιουργίας αυτών των νανοσύνθετων υλικών με βάση την τιτανία, ήταν το κατά πόσο ήταν δυνατή η βελτίωση της φωτοκαταλυτικής της δράσης. Η προσθήκη InN, αποδείχθηκε πως βελτίωσε την φωτοκαταλυτική δράση της τιτανίας, έναντι του ρύπου methylene blue, του οποίου το ποσοστό αποδόμησης ανήλθε στο 61.4 %, την ίδια στιγμή όπου το ποσοστό αυτό στην περίπτωση της σκέτης τιτανίας έλαβε την τιμή 43.4 %. Μελετήθηκε επίσης, και η επίδραση του Au, και διαπιστώθηκε πως εμποδίζει τη φωτοκαταλυτική δράση της νανοσύνθετης σκόνης TiO₂/InN.

Συμπερασματικά, θα μπορούσαμε να πούμε, σχετικά με την εφαρμογή των υπερήχων, πως συγκριτικά με άλλες παραδοσιακές μεθόδους, συμβάλλει στη σύνθεση καλύτερης ποιότητας νανοσωματιδίων ημιαγωγών. Ωστόσο, η επιλογή της κατάλληλης συνθετικής μεθόδου, καθορίζει και την επιτυχία ή αποτυχία της σύνθεσης νανοσωματιδίων, καθώς οι φυσικές ιδιότητες και οι εφαρμογές αυτών των υλικών, εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τον τρόπο με τον οποίο παρασκευάζονται. Τέλος, η εύκολη προσέγγιση που ακολουθήθηκε, για την καταστροφή των περιβαλλοντικών ρύπων που απειλούν σε μεγάλο βαθμό το περιβάλλον, ανοίγει νέες προοπτικές εξέλιξης σε ζητήματα που αφορούν ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα της σύγχρονης εποχής, που είναι η προστασία του περιβάλλοντος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

-
- [1] S.S. Sanjay, A.C. Pandey, *Adv. Str. Mater.* 62, (2017), 48-63.
 - [2] C. Sonnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. Plessen, J. Feldmann, *Phys. Rev. Lett.* 88, (2002), 1-4.
 - [3] S. Samuel, L. Bose, G. KC, *SB Academic Review*, (2009), 57-65.
 - [4] D.J. Walton, *Arkivoc (iii)* (2002) 198-218.
 - [5] B. Liu, H. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2003) 4430-4431.
 - [6] J. H. Bang, K.S. Suslick, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1039-1059.
 - [7] Z. Miao, D. Xu, J. Ouyang, G. Guo, X. Zhao, Y. Tang, *Nano Lett.* 2 (2002) 717-720.
 - [8] G.Z. Wang, B.Y. Geng, X.M. Huang, Y.W. Wang, G.H. Li, L.D. Zhang, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 77 (2003) 933-936.
 - [9] M.J. Murcia, D. L. Shaw, H. Woodruff, C.A. Naumann, B.A. Young, E. C. Long, *Chem. Mater.* 18 (2006) 2219-2225.
 - [10] J.S. Gnanaraj, V.G. Pol, A. Gedanken, D. Aurbach, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 940-945.
 - [11] N. Serpone, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
 - [12] Y.-J. Bai, Z. Liu, X.Xu, D. Chui, X. Hao, X. Fen, Q. Wang, *J. Cryst. Growth* 241 (2002) 189-192.