

TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO TiO₂ TỪ TITANIA THƯƠNG MẠI BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

Nguyễn Hoàng Lương Ngọc, Đặng Thanh Phong

Trường Đại học Công nghiệp Thực Phẩm TP. Hồ Chí Minh

Ngày gửi bài: 04/11/2015 Ngày chấp nhận đăng: 15/12/2015

TÓM TẮT

Nano TiO₂ dạng sợi được tổng hợp từ bột titania thương mại bằng phương pháp thủy nhiệt, mẫu được phân hủy bằng dung dịch NaOH 10M trong autoclave. Các tính chất đặc trưng của TiO₂ nano sợi được đánh giá bằng các phương pháp hóa lý hiện đại: nhiễu xạ tia X (XRD), hấp phụ đẳng nhiệt N₂ và xác định bề mặt riêng theo lý thuyết BET, kính hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy sản phẩm thu được có cấu trúc đơn pha anatase, dạng sợi phân bố đồng đều, kích thước sợi từ 10 - 20 nm, chiều dài khoảng 250 - 300 nm có bề mặt riêng được tăng cường đạt 71 m²/g. Vật liệu TiO₂ nano sợi có hoạt tính quang hóa tốt, được kiểm chứng bằng quá trình mất màu dung dịch xanh metylen trong điều kiện có chiếu bức xạ UV, ánh sáng mặt trời và ngay cả Halogen.

Từ khóa: TiO₂, sợi nano, hoạt tính xúc tác, vật liệu composite

SYNTHESIZE TITANIUM OXIDE NANOROD FROM COMMERCIAL TITANIUM OXIDE BY HYDROTHERMAL METHOD

ABSTRACT

Titanium oxide nanorod was synthesized from commercial titanium oxide by hydrothermal method of 10 M NaOH solution in autoclave. The prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and nitrogen adsorption measurements (BET). The results showed that anatase phase was dominant and its morphology consisted of uniform nanorod with 10 - 20 nm in scale, lengths of the TiO₂ nanorods were 250-300 nm, its surface area as high as 71 m²/g. TiO₂ nanorod exhibited excellent photocatalytic activity for degradation of methylene blue under UV, sunlight and even halogen radiation.

Keywords: TiO₂; Nanorods; Photocatalytic activity; Composites.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Vật liệu nano TiO₂ rất bền, không độc, các tính chất quang học và sinh học cho phép chúng được ứng dụng trong lĩnh vực xử lý môi trường, các chất ô nhiễm và diệt khuẩn. Đặc biệt, TiO₂ dạng anatase kích thước nano có hoạt tính quang xúc tác rất mạnh [8]. Dưới tác động của tia tử ngoại vật liệu nano TiO₂ sẽ làm phát sinh các tác nhân oxy hoá cực mạnh như H₂O₂, O²⁻, OH có thể phân huỷ hầu hết các hợp chất hữu cơ, khí thải độc hại, vi khuẩn, rêu mốc bám trên bề mặt vật liệu thành những chất vô hại như CO₂, H₂O.

Việc điều chế nano TiO₂ đi từ các nguyên liệu titanium alkoxide thu được sản phẩm có cấp hạt đồng đều, kích thước hạt cỡ nanomet, có khả năng xúc tác quang hóa tốt, làm mất màu xanh metylen, metyl đỏ, oxi hóa được phenol thành CO₂ và H₂O. Tuy nhiên, do các nguyên liệu đầu rất đắt tiền đã hạn chế khả năng ứng dụng của sản phẩm vào thực tế. Gần đây, việc sử dụng các nguồn nguyên liệu: quặng ilmenite (FeTiO₃) rutil (TiO₂), ... trong tự nhiên để tổng hợp nano TiO₂ đã được các nhà khoa học quan tâm. Tuy nhiên, do đi từ quặng nên việc xử lý tạp chất, đảm bảo độ tinh khiết của vật liệu khá phức tạp [1], [5], [7].

Việc tổng hợp vật liệu nano TiO₂ từ bột TiO₂ công nghiệp có độ tinh khiết cao sẽ giảm được nhiều công đoạn xử lý tạp chất phức tạp, đảm bảo độ tinh khiết của vật liệu. Bài báo

này trình bày những kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu từ bột titania công nghiệp bằng phương pháp thủy nhiệt và khảo sát quá trình quang xúc tác của vật liệu thông qua quá trình làm mất màu dung dịch xanh metylen.

2. THỰC NGHIỆM

Lấy một lượng xác định bột TiO_2 cho vào bình teflon dung tích 200 ml, thêm vào 100 ml dung dịch NaOH có nồng độ thay đổi từ 5M ÷ 10M. Khuấy đều mẫu trên máy khuấy từ trong 2 giờ, tránh cho bột không bị vón cục. Tiến hành thủy nhiệt trong autoclave, quá trình thủy nhiệt mẫu được thực hiện ở nhiệt độ 120 - 180°C, trong thời gian 12 - 24 giờ [2].

Sau khi thủy nhiệt, để nguội từ từ đến nhiệt độ phòng, hỗn hợp phản ứng thu được ở dạng sol trắng, rửa gạn nhiều lần bằng nước cất để loại bỏ bớt lượng NaOH dư, trung hòa bằng HCl 0,1M, tiếp tục rửa kết tủa bằng nước cất đến khi pH của dịch lọc hầu như trung tính. Lọc kết tủa bằng máy hút chân không và sấy khô ở nhiệt độ 80°C trong 5 giờ đến khối lượng không đổi. Sản phẩm được phân tán vào dung môi etanol, rung siêu âm trong 15 phút với công suất 500W trên thiết bị Sonics & Materials (Mỹ). Mẫu được sấy khô cho bay hết dung môi sau đó nung mẫu trong khoảng nhiệt độ 450 - 600°C trong thời gian 45 phút để thu được sản phẩm nano TiO_2 .

Thành phần tinh thể của mẫu được xác định bằng nhiễu xạ tia X trên thiết bị D5005 (Siemens, Đức) với bức xạ CuK_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Cấp hạt và hình dạng bên ngoài được quan sát bằng hiển vi điện tử quét (SEM) JSM Jeol 5410LV (Nhật Bản).

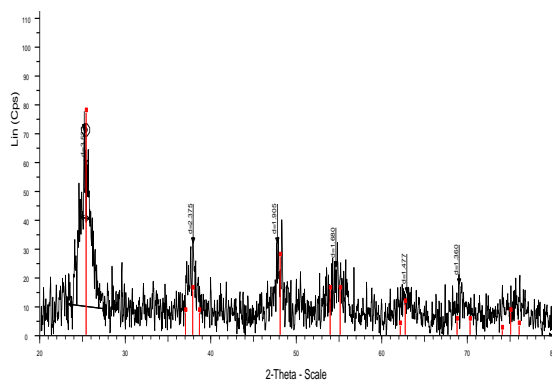
Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được nghiên cứu thông qua quá trình phân hủy xanh metylen trong điều kiện có chiếu bức xạ UV (công suất đèn 20W). Mật độ quang của dung dịch được đo trên thiết bị T89 UV/VIS spectrometer ở 665nm [9], [10].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.

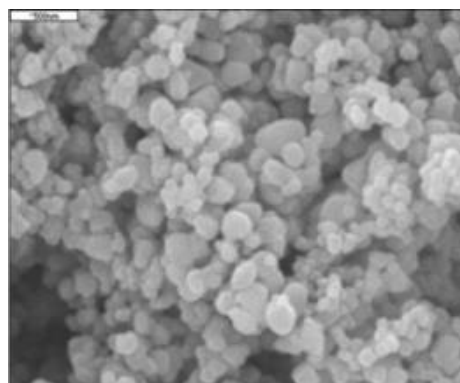
3.1. Thành phần pha và kích thước hạt của bột TiO_2 thương mại

Hình 1 trình bày giản đồ XRD của bột TiO_2 thương mại, mẫu ký hiệu là T0. Kết quả cho thấy trên giản đồ xuất hiện các pic nhiễu xạ đặc trưng của anatase với cường độ bé ở các góc nhiễu xạ 25,3° tương ứng với mặt (101), 37,8° (004) và 48,05° (200). Ngoài ra, trên giản đồ xuất hiện rất nhiều pic nhiễu xạ có cường độ rất bé. Kết quả này cho thấy: ngoài một phần tồn tại ở dạng tinh thể anatase, phần lớn TiO_2 tồn tại ở dạng vô định hình hoặc vi tinh thể.

Hình thái và kích thước hạt của bột TiO_2 thương mại được quan sát bằng hiển vi điện tử quét (SEM) được trình bày ở hình 2. Kết quả cho thấy: hình thái của hạt TiO_2 thương mại có dạng hình cầu, kết tụ thành từng đám, kích thước hạt không đồng đều, dao động trong khoảng từ 150 - 350 nm.



Hình 1. Giảm đồ XRD bột TiO₂ thương mại



Hình 2. Ảnh SEM bột TiO₂ thương mại

3.2. Tổng hợp vật liệu nano TiO₂ bằng phương pháp thủy nhiệt

3.2.1. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp nano TiO₂

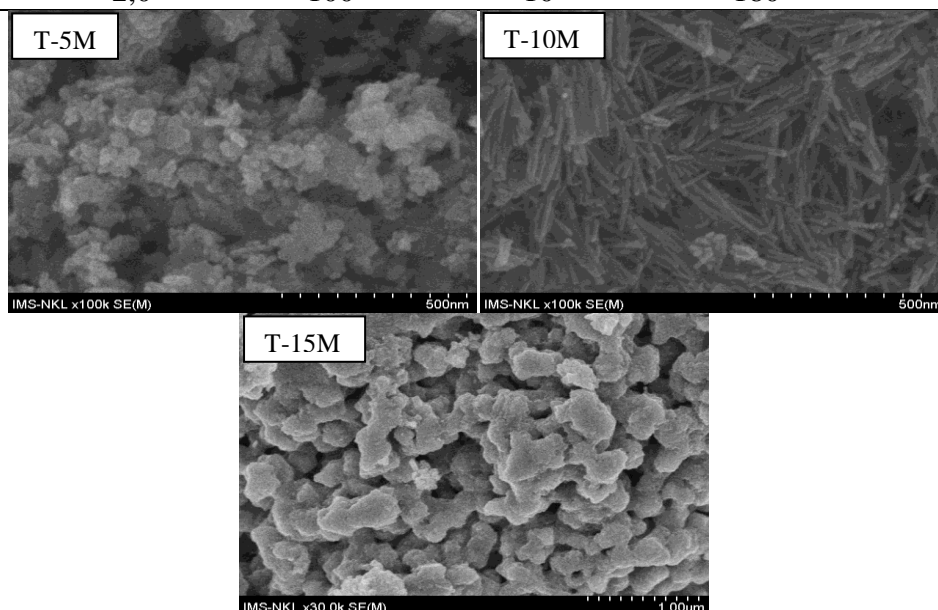
Bảng 1. Điều kiện tổng hợp nano TiO₂ ở nồng độ NaOH khác nhau

Ký hiệu mẫu	Khối lượng bột TiO ₂ (g)	Thể tích NaOH (ml)	Nồng độ NaOH (mol/l)	Nhiệt độ thủy nhiệt (°C)	Thời gian thủy nhiệt (giờ)
T-5M	2,0	100	5	180	24
T-10M	2,0	100	10	180	24
T-15M	2,0	100	15	180	24

Điều kiện tổng hợp nano TiO₂ ở những nồng độ NaOH khác nhau được trình bày ở bảng 1, ở các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau được trình bày ở bảng 2, ở các thời gian thủy nhiệt khác nhau được trình bày ở bảng 3.

Bảng 2. Điều kiện tổng hợp nano TiO₂ ở các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau

Ký hiệu mẫu	Khối lượng bột TiO ₂ (g)	Thể tích NaOH (ml)	Nồng độ NaOH (mol/l)	Nhiệt độ thủy nhiệt (°C)	Thời gian thủy nhiệt (giờ)
T-120	2,0	100	10	120	24
T-150	2,0	100	10	150	24
T-180	2,0	100	10	180	24

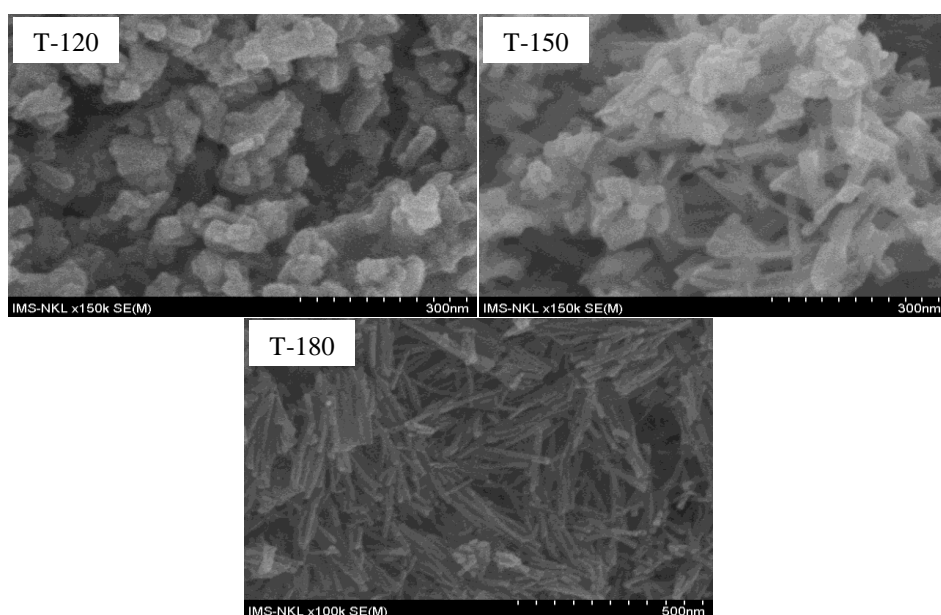


Hình 3. Ảnh SEM của các mẫu nano TiO₂ ở các nồng độ NaOH khác nhau

Bảng 3. Điều kiện tổng hợp nano TiO₂ ở các thời gian thủy nhiệt khác nhau

Ký hiệu mẫu	Khối lượng bột TiO ₂ (g)	Thể tích NaOH (ml)	Nồng độ NaOH (mol/l)	Nhiệt độ thủy nhiệt (°C)	Thời gian thủy nhiệt (giờ)
T-12H	2,0	100	10	180	12
T-18H	2,0	100	10	180	18
T-24H	2,0	100	10	180	24

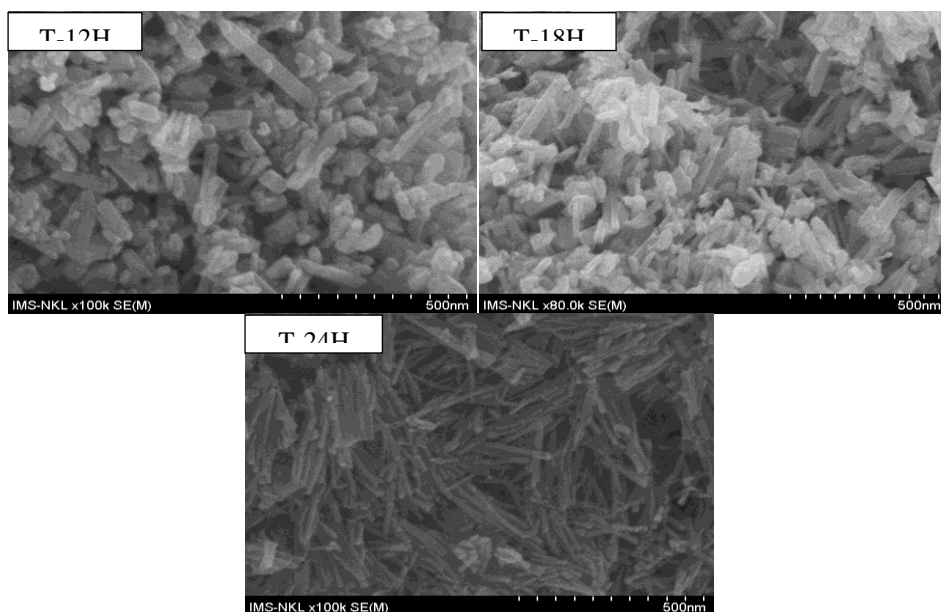
Khi tăng nồng độ NaOH lên 15M (T-15M), cấu trúc sợi nano bị phá vỡ, các hạt TiO₂ kích thước lớn hơn và có xu hướng kết tụ thành từng đám, phân bố không đồng đều do sự vỡ vụn của các sợi nano.



Hình 4. Ảnh SEM của các mẫu nano TiO₂ ở các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau

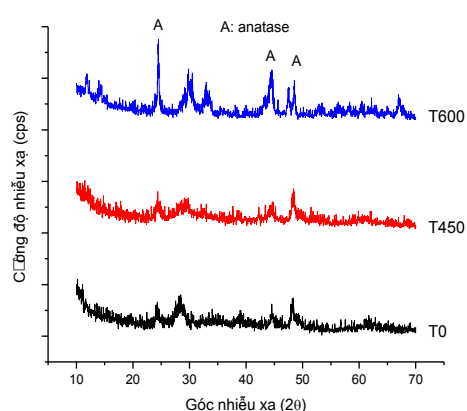
Ảnh SEM ở hình 4 cho thấy: khi tăng dần nhiệt độ thủy nhiệt, hình thái của sản phẩm chuyển từ dạng hạt sang dạng sợi khá rõ ràng. Mẫu T-120, sản phẩm tồn tại ở dạng hạt với kích thước khoảng 50 - 55 nm kết tụ lại thành từng đám, hình thành các tấm mỏng. Mẫu T-150: hình thái của sản phẩm tồn tại ở dạng sợi khá rõ ràng, tuy nhiên vẫn còn một lượng lớn sản phẩm ở dạng hạt. Mẫu T-180: các sợi có cấu trúc đồng đều, chiều dài các sợi nano lớn hơn so với mẫu T-150, kích thước khoảng 10-20 nm và chiều dài khoảng 250 – 300nm.

Với các thời gian thủy nhiệt khác nhau, hình thái sản phẩm thủy nhiệt cũng hoàn toàn khác nhau. Ở mẫu T-12H: sản phẩm thu được là các sợi nano. kích thước không đồng đều, đường kính các sợi khoảng 25 - 40 nm, Khi tăng thời gian thủy nhiệt lên thành 18 và 24 giờ (T-18H và T-24H): sản phẩm thu được ở dạng sợi kích thước đồng đều hơn. Đặc biệt mẫu T-24H bao gồm các sợi nano với độ phân tán cao, đường kính các sợi nano trong mẫu này khoảng 10 - 20 nm, chiều dài khoảng 250 - 300 nm, phân bố đồng đều, bề mặt các sợi nano nhẵn.

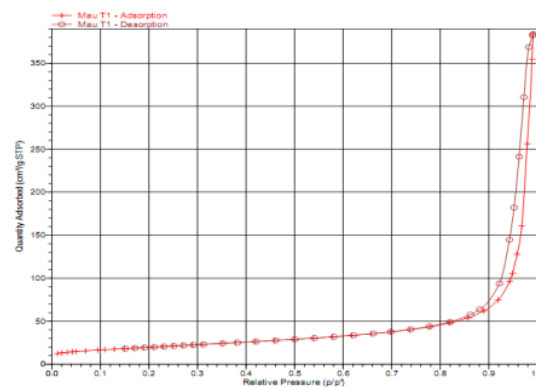


Hình 5. Ảnh SEM của các mẫu nano TiO_2 với các thời gian thủy nhiệt khác nhau

3.2.2. Đặc trưng vật liệu nano TiO_2 tổng hợp

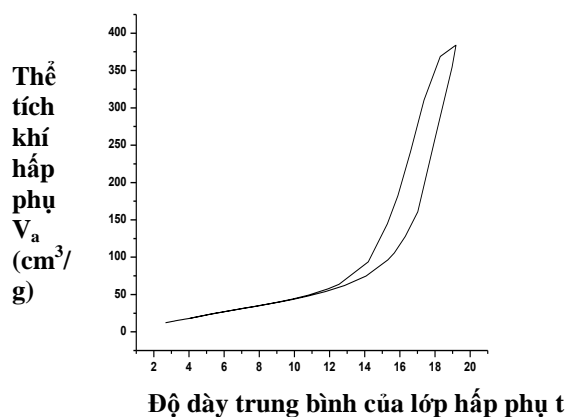


Hình 6. Giải đồ XRD của mẫu nano TiO_2 nung ở các nhiệt độ khác nhau.

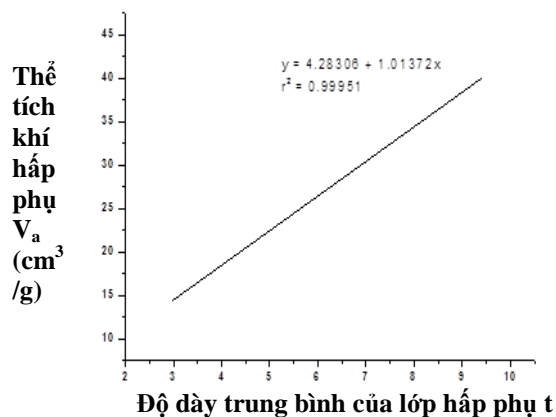


Hình 7. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 mẫu T-10M

Hình 6 trình bày giải đồ XRD của các mẫu T450, T600 và T0. Có thể nhận thấy thành phần pha của các mẫu T0 và T450 chủ yếu ở dạng vô định hình hoặc vi tinh thể. Các pic nhiễu xạ đặc trưng của anatase đã xuất tại các góc nhiễu xạ $25,3^\circ$, $37,8^\circ$ và $48,05^\circ$ tuy nhiên với cường độ bé. Khi tăng nhiệt độ nung lên $600^\circ C$, cường độ các pic nhiễu xạ đặc trưng của anatase tăng lên rõ rệt. Điều này chứng tỏ khi nung vật liệu TiO_2 ở $600^\circ C$ đã chuyển TiO_2 từ dạng vô định hình thành dạng tinh thể anatase.



Hình 8. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của độ dày trung bình của lớp hấp phụ t và thể tích khí hấp phụ V_a



Hình 9. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc tuyến tính của t và V_a

Hình 7 trình diễn đồ đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 ở $-196^\circ C$ của mẫu T-10M cho thấy, theo phân loại của UIPAC, đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 của mẫu T-10M thuộc loại IV đặc trưng cho vật liệu mao quản. Điểm ngưng tụ của hệ ở áp suất P/P_0 khá cao kết hợp với dáng điệu, đường đẳng nhiệt có một vòng trễ kiểu H3, chứng tỏ vật liệu thu được có mao quản trung bình bán tinh thể (2 - 50 nm), mao quản này là mao quản giữa các sợi nano. Với vòng trễ trải dài từ áp suất tương đối 0,82 đến 1,0, vật liệu có mao quản dạng hình khe.

Các thông số bề mặt của vật liệu được trình bày ở hình 8, hình 9 và bảng 4.

Bảng 4. Các thông số đặc trưng bề mặt của vật liệu nano TiO_2

Thông số	Ký hiệu	Đơn vị	Giá trị
Diện tích bề mặt BET	S_{BET}	m^2/g	71,0
Diện tích mao quản TB	S_{pore}	m^2/g	66,2
Diện tích vi mao quản	S_{mic}	m^2/g	4,8
Thể tích vi mao quản	V_{mic}	cm^3/g	0,0015
Thể tích mao quản TB	V_{pore}	cm^3/g	0,59
Đường kính mao quản TB	D_{pore}	Å	33

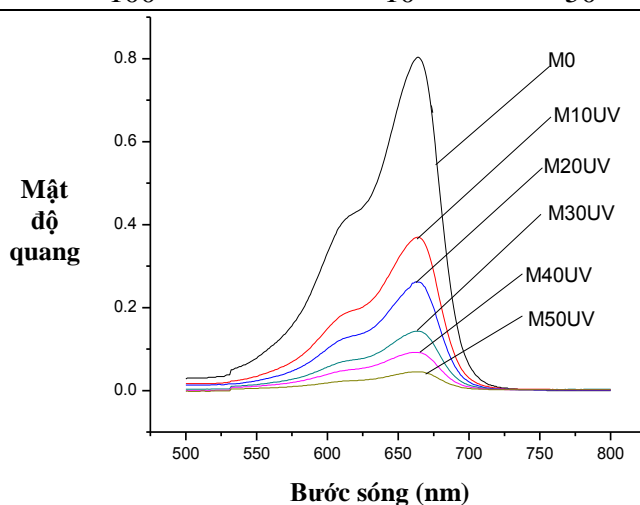
3.3. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu TiO_2

Để nghiên cứu khả năng xúc tác quang hóa của nano TiO_2 dưới bức xạ UV, bức xạ mặt trời, đèn halogen, chuẩn bị một dãy mẫu khảo sát chứa dung dịch xanh metylen với bề dày là 15cm có nồng độ 2,5 g/l, thêm vào mỗi mẫu 10 mg vật liệu nano TiO_2 T-10M. Tiến hành chiếu bức xạ, thời gian chiếu bức xạ thay đổi từ 10 - 50 phút cho mỗi mẫu với bề dày dung dịch là 15cm. Mẫu M0 là dung dịch xanh metylen ban đầu không có nano TiO_2 , dùng để so sánh. Mẫu khảo sát sau khi chiếu xạ được quay ly tâm (3000 vòng/phút) trong 10 phút để tách huyền phù. Mật độ quang của dung dịch được ghi ở bước sóng 665 nm trên máy trắc quang T80. Kết quả khảo sát khả năng xúc tác quang hóa của nano TiO_2 dưới bức xạ UV

(đèn UV-20W), bức xạ mặt trời (thời gian giữa trưa 10h-12h, nắng gắt), bức xạ halogen (đèn Halogen EGK JM-500W).

Bảng 5. Độ chuyển hóa xanh metylen của vật liệu T-10M dưới tác dụng của bức xạ UV

Kí hiệu mẫu	V dung dịch xanh metylen 2,5 mg/l (ml)	Khối lượng bột TiO ₂ (mg)	Thời gian (phút)	Độ hấp thụ quang	Độ chuyển hóa (%)
M0	100	10	0	0,804	-
M10UV	100	10	10	0,370	53,9
M20UV	100	10	20	0,262	67,4
M30UV	100	10	30	0,143	82,2
M40UV	100	10	40	0,092	88,6
M50UV	100	10	50	0,045	94,4



Hình 10. Phổ UV-Vis của xanh metylen với vật liệu T-10M dưới tác dụng của bức xạ UV



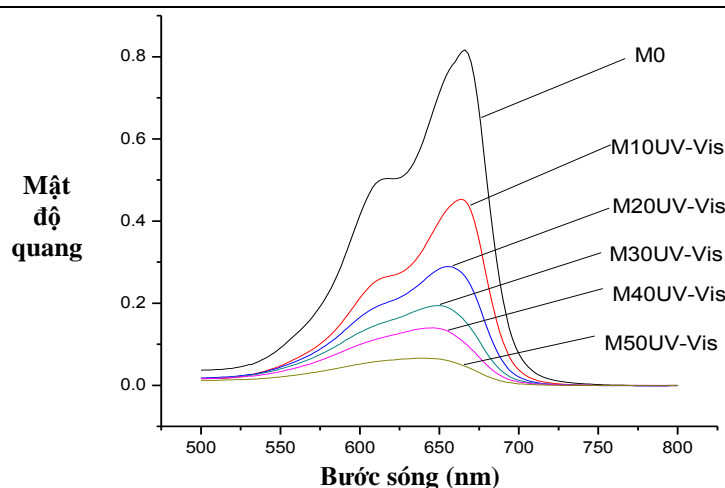
Hình 11. Cường độ màu khảo sát của các mẫu theo thời gian chiếu xạ UV

Kết quả cho thấy khi chiếu bức xạ UV, ánh sáng mặt trời thì độ hấp thụ quang của xanh metylen giảm rất mạnh sau 10 phút. Khi tăng thời gian chiếu xạ, độ hấp thụ quang của dung dịch càng giảm, mẫu sau khi chiếu xạ 50 phút dưới bức xạ UV độ chuyển hóa đạt trên 94%, dưới ánh sáng mặt trời thì độ chuyển hóa đạt 91,9%.

Bảng 6. Độ chuyển hóa xanh metylen của nano TiO₂ tổng hợp theo phương pháp bazơ dưới tác dụng của bức xạ mặt trời

Kí hiệu mẫu	V dung dịch xanh metylen 2,5 mg/l	Khối lượng bột TiO ₂ (mg)	Thời gian (phút)	Độ hấp thụ quang	Độ chuyển hóa (%)
-------------	-----------------------------------	--------------------------------------	------------------	------------------	-------------------

	(ml)				
M0	100	10	0	0,804	-
M10UV-Vis	100	10	10	0,439	45,4
M20UV-Vis	100	10	20	0,277	65,5
M30UV-Vis	100	10	30	0,194	75,9
M40UV-Vis	100	10	40	0,138	87,3
M50UV-Vis	100	10	50	0,065	91,9

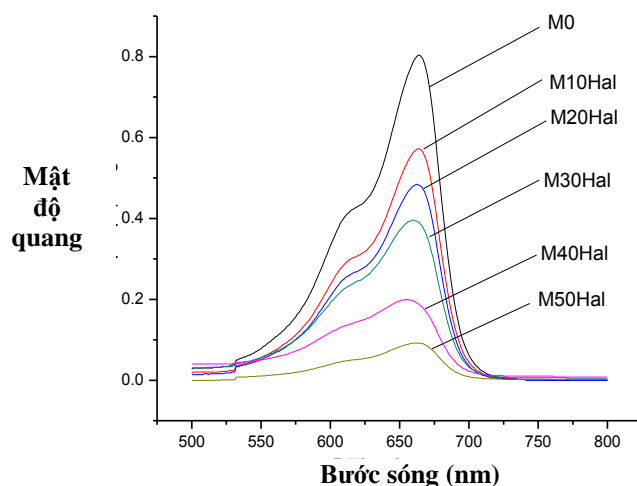


Hình 12. Phổ UV-Vis của xanh metylen với vật liệu T-10M dưới bức xạ mặt trời

Từ hình 12 và bảng 6 nhận thấy rằng khi sử dụng ánh sáng mặt trời để chiếu xạ, sau 10 phút thì độ hấp thụ quang của xanh metylen giảm nhanh, độ chuyển hóa đạt gần 45%. Sau thời gian 50 phút thì độ chuyển hóa đạt 91,9%. Chứng tỏ nano TiO_2 tổng hợp bằng phương pháp bazơ có hoạt tính quang xúc tác tốt dưới tác dụng của bức xạ mặt trời. Mặc dù ánh sáng mặt trời chỉ chứa 5% bức xạ UV, nhưng độ chuyển hóa xanh metylen của TiO_2 khi chiếu bức xạ mặt trời đạt gần tương tự với bức xạ đèn UV.

Bảng 7. Độ chuyển hóa xanh metylen của vật liệu T-10M dưới của bức xạ Halogen

Kí hiệu mẫu	V dung dịch xanh metylen 2,5 mg/l (ml)	Khối lượng bột TiO_2 (mg)	Thời gian (phút)	Độ hấp thụ quang	Độ chuyển hóa (%)
M0	100	10	0	0,804	-
M10Hal	100	10	10	0,572	28,8
M20Hal	100	10	20	0,482	40,1
M30Hal	100	10	30	0,396	50,7
M40Hal	100	10	40	0,202	75,9
M50Hal	100	10	50	0,095	88,2

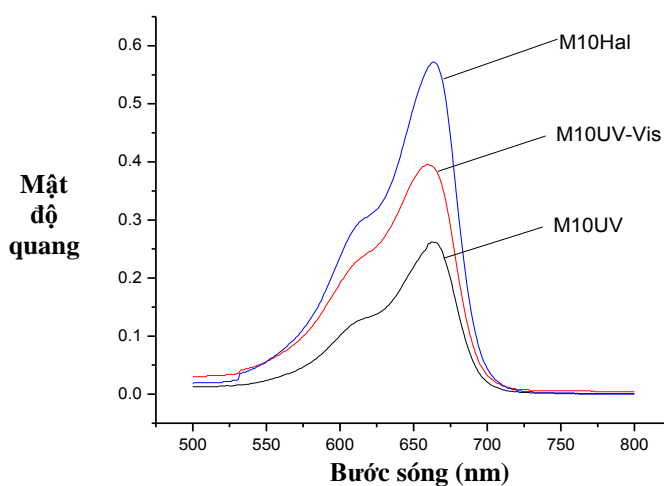


Hình 13. Phổ UV-Vis của xanh metylen với vật liệu T-10M dưới bức xạ Halogen

Khi chiếu xạ đèn Halogen, độ chuyển hóa giảm chậm hơn so với bức xạ UV và ánh sáng mặt trời. Sau khi chiếu xạ 50 phút, độ chuyển hóa đạt 88%. Như vậy, nano TiO_2 tổng hợp có hoạt tính quang hóa tốt dưới bức xạ UV và bức xạ mặt trời, tương đối tốt dưới bức xạ halogen.

Hình 13 trình bày phổ UV-Vis của xanh metylen với xúc tác nano TiO_2 tổng hợp khi chiếu xạ bằng UV, ánh sáng mặt trời, đèn Halogen trong thời gian 10 phút.

Có thể thấy rằng, cùng một lượng xúc tác nano TiO_2 và thời gian chiếu bức xạ như nhau, độ chuyển hóa xanh metylen giảm dần theo trật tự UV > ánh sáng mặt trời > đèn Halogen.



Hình 14. Phổ UV-Vis của xanh metylen với vật liệu T-10M dưới tác dụng của 3 nguồn bức xạ khác nhau

KẾT LUẬN

Đã xác định được các điều kiện thích hợp để tổng hợp vật liệu TiO_2 có cấu trúc nano dạng sợi. Với nồng độ NaOH 10M, nhiệt độ thủy nhiệt 180°C trong autoclave, thời gian thủy nhiệt là 24 giờ, sản phẩm thu được tồn tại ở dạng sợi phân bố đồng đều, kích thước sợi dao động từ 10 - 20 nm, chiều dài khoảng 250 - 300 nm. Thành phần pha tinh thể của sản phẩm

thu được sau khi nung ở 600°C trong 45 phút chủ yếu là anatase, diện tích bề mặt của sản phẩm đạt 71 m²/g. Vật liệu nano TiO₂ tổng hợp được đều có khả năng xúc tác quang hóa tốt làm mất màu dung dịch xanh metylen dưới bức xạ UV, ánh sáng mặt trời và ngay cả Halogen.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. C. C. Tsai, J. N. Nian, H. Teng, “Mesoporous nanotube aggregates obtained from hydrothermally treating TiO₂ with NaOH”, *Applied surface science*, 253, pp. 1898-1902, 2006.
- [2]. H. Yu, J. Yu, B. Cheng, J. Lin, “Synthesis, characterization and photocatalytic activity of mesoporous titania nanorod/titanate nanotube composites”, *Journal of Hazardous Materials*, 147, pp. 581–587, 2007
- [3]. G. H. Du, K. Q. Chen, R. C. Che, Z. Y. Yuan, L. M. Peng, “Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes”, *Appl. Phys. Lett.*, 79, pp. 3702-3704, 2001.
- [4]. L.Xiong, Y.Yang, J.Mai, W.Sun, C.Zhang, D.Wei, Q.Chen, J.Ni, “Adsorption behavior of methylen blue into titanate nanotubes”, *Chemical Engineering Journal*, 156, pp. 313-320, 2010.
- [5]. L. Wu, J. C. Yu, X. Wang, L. Zhang, J. Yu, “Characterization of mesoporous nanocrystalline TiO₂ Photocatalytic synthesized via a solvothermal process at a low temperature”, *Tournal of Solid State Chemistry*, 178, pp. 321-328, 2004.
- [6]. S. Zhan, J. Yang, Y. Liu, N. Wang, J. Dai, H. Yu, X. Gao, Y. Li, “Mesoporous Fe₂O₃-doped TiO₂ nano structurer fibers with higher photocatalytic activity”, *Journal of Colloid and Interface Sicence*, 355, pp. 328-333, 2011.
- [7]. S. Kim , H. Park , C Kwak , M. Ji, M. Lee, J. Paik, B. Choi, “Characterization of pore structure of mesoporous hydrogen titanium oxide hydrates”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, pp. 1139-1141, 2008.
- [8]. X. Chen, S. Mao, “Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and application”, *Chem. Rev.*, 107, pp. 2891-2959, 2007.
- [9]. W. Fumin, S. Zhansheng, G. Feng, J. Jinting, A. Motonari, J. Chin, “Morphology Control of Anatase TiO₂ by Surfactant - assisted Hydrothermal Method, *Chin. J. Chem. Eng.*, 15(5), pp. 754 – 759, 2007.
- [10]. Y. Jiang, P. Zhang, Z. Liu, F. Xu, “The preparation of porous nano-TiO₂ with high activity and the discussion of the cooperation photocatalysis mechanism”, *Materials Chemistry and Physics*, 99, pp. 498-504, 2005.