

# 酸化ガリウムナノ粒子の合成と NO 選択還元反応への応用

加藤秀一郎・羽田政明

名古屋工業大学先進セラミックス研究センター  
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

## Synthesis of Gallium Oxide Nano Particles and Its Catalytic Performance for Selective Reduction of NO

Shuichiro Kato, Masaaki Haneda

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology  
10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, JAPAN

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with the size of < 10 nm were synthesized by using the hydrothermal method. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> showed higher catalytic activity for the selective reduction of NO with C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> than Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. We could verify the effectiveness of oxide nanoparticles as a catalyst.

**Keywords:** Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles, Selective reduction of NO, Hydrothermal synthesis

### 1. はじめに

環境問題のグローバル化が表面化してきて久しいが、今なお地球温暖化が進んでおり、深刻な状況となってきた。地球温暖化には様々な要因が考えられているが、人間活動により排出される CO<sub>2</sub> が主原因と考えられている。様々な CO<sub>2</sub> 排出源の中で、自動車を代表とする運輸部門からの排出量が全体の約 19% を占めており<sup>1)</sup>、CO<sub>2</sub> 排出量の抑制に向けた取り組みとしてエンジンの低燃費化が進められてきた。現在の自動車産業は 100 年に一度の変革期に差し掛かっていると言われており、内燃機関から電動化に向けた動きが高まっているが、本格的な電動化のためには解決すべき技術的・社会的な課題が山積している。そのため、今後しばらくは内燃機関を搭載した自動車（ハイブリッド車も含めて）が主流となると予測されている。

燃料を燃焼することによりエネルギー（駆動力）を発生するエンジンからは様々な有害物質が発生する。中でも窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）は酸性雨や光化学スモッグの原因物質であり、光化学オキシダントによる環境基準達成率が 1% 未満の現状において<sup>2)</sup>、これまで以上の NO<sub>x</sub> の低減が求められている。NO<sub>x</sub> は CO や H<sub>2</sub>、炭化水素などの還元剤との反応により無害な N<sub>2</sub> へと浄化できるが、特にディーゼル車のように排ガス中に高濃度の酸素が含まれる雰囲気においては、還元剤が酸素と反応するため、NO<sub>x</sub> を高効率で浄化することが困難である。現在市販されているディーゼル車には、固定発生源からの NO<sub>x</sub> 浄化で実績のあるアンモニアを還元剤として NO<sub>x</sub> を浄

化する触媒システムが搭載されている<sup>3)</sup>。アンモニアは毒性があるため、自動車にはアンモニアの前駆体である尿素水が利用されるが、定期的な尿素水の補給や複雑なシステム構成のため、より簡便な NO<sub>x</sub> 浄化システムの開発が求められている。

実用的な観点からは燃料由来の還元剤を利用することが好ましい。中でも炭化水素は排ガス中に含まれ、また燃料を還元剤として使用できることから、炭化水素を還元剤とする NO 選択還元法が最も実用化に適した方法と考えられている。1990 年代から 2000 年代には世界的に精力的な研究が実施され、貴金属触媒や金属イオン交換ゼオライト、金属酸化物などが本反応に有効であることが発見された<sup>4)</sup>。我々はアルミナをベースにした様々な複合酸化物について研究を実施し、Al と同族元素であるガリウム<sup>5)</sup> やインジウム<sup>6)</sup> を複合化した触媒が水蒸気や硫黄酸化物などの反応阻害成分が共存する雰囲気でも高い NO 還元活性を示すことを見出した。特に、ゾルゲル法により調製した酸化ガリウム-アルミナ複合酸化物が広い温度域で 80% 以上の NO 浄化率が達成できており、アルミナ表面にナノ分散した酸化ガリウムが触媒活性点として作用することを XAFS、FT-IR、TEM により明らかにした<sup>5,7)</sup>。しかし、ゾルゲル法ではアルミナ内部に活性な酸化ガリウムが取り込まれるため、触媒として有効に作用しない成分が多く、酸化ガリウムの最適添加量は 50wt% とかなり高い。ガリウムのクラーク数は 34 位で地殻存在度は比較的高いが、半導体材料への用途が極めて高く、できるだけ使用量を抑えること

が重要である。

活性な触媒成分を有効に活用するため、アルミナ表面にナノ粒子として分散担持する方法が提案されている<sup>8)</sup>。我々も、NO 選択還元反応に有効な酸化スズに着目し、水熱法で合成した酸化スズナノ粒子をアルミナ表面に分散担持した触媒が高い NO 選択還元活性を示すことを報告した<sup>9)</sup>。そこで本研究では、酸化スズナノ粒子と同様に水熱法による酸化ガリウムナノ粒子の合成を試み、アルミナ表面にナノ分散した酸化ガリウムナノ粒子の NO 選択還元触媒としての可能性について検討を行った。

## 2. 実験

酸化ガリウムナノ粒子はオートクレーブを用いる水熱法により合成した。硝酸ガリウム(2.13 g,  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Ga assay: 18.8 %), 三津和化学薬品) とオレイン酸カリウム溶液 (9.00 g, 19%  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{KO}_2$ , 和光純薬) をそれぞれ蒸留水 (5.34 g) に溶解させた後、硝酸ガリウム水溶液にオレイン酸塩水溶液を加え、続けて所定量の 25 wt% アンモニア水 (和光純薬) を滴下することにより、オレイン酸塩を含んだガリウムの沈殿を生成させた。得られた溶液を入れたテフロン製の容器をステンレス製のオートクレーブ内に入れ、攪拌しながら 180 °C で 48 時間水熱処理を行った。室温まで冷却後、得られた沈殿を蒸留水で洗浄することにより酸化ガリウムナノ粒子を得た。本研究では沈殿生成の際に滴下するアンモニア量を所定 (ガリウムと化学量論で反応する量) の 3、9、15 倍量とすることで粒子径の異なる酸化ガリウムナノ粒子の合成を試みた。合成した酸化ガリウムナノ粒子は TEM (JEOL JEM-2100, 200 kV) により形状観察を行った。

酸化ガリウムナノ粒子のアルミナへの担持は含浸法により行った。酸化ガリウムナノ粒子を含んだ水溶液に水澤化学製  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (GB-45) 粉末を投入し、1 時間程度攪拌した後、乾燥・空气中 600 °C で 5 時間焼成することにより  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒を調製した。さらに、700、800、900、1000 °C で空气中、5 時間の熱処理を実施した。なおガリウムの担持量は  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  として 10 wt% とした。触媒キャラクターゼーションとして、XRD (Rigaku, MiniFlex-II, 30kV, 15mA)、窒素吸着等温線 (マイクロトラックベル、Belsorp-mini) を行った。酸化ガリウムの表面状態を調べるためメタノール吸着種の IR 測定を行った。前処理として、IR セル内にセットした  $\phi$  20mm のサンプル disk を 600 °C で 1 時間の酸化処理後、600 °C で 2 時間真空排気処理を行った。真空排気下、室温まで冷却後、1.33 kPa のメタノール蒸気を吸着させ、室温で排気した後に IR スペクトル (日本分光、FT/IR-4100) を測定した。

NO 選択還元反応は固定床流通式反応装置を用いて行った。所定量 (0.1 g) の触媒粉末を石英製反応管に充填後、He 流通下 ( $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ )、600 °C で 2 時間の

前処理を行った。その後、0.1% NO、0.1%  $\text{C}_3\text{H}_6$ 、10%  $\text{O}_2$  を含む He 希釈の反応ガス ( $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ) を流通させ、反応温度を 600 °C から 250 °C まで 50 °C 間隔で降温させ、各温度での定常状態活性を評価した。反応ガス ( $\text{C}_3\text{H}_6$ 、 $\text{O}_2$ ) および生成ガス ( $\text{N}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ ) の定量分析はガスクロマトグラフにより行った。また  $\text{NO}_x$  計 (島津製作所、NOA-7000) により  $\text{NO}_x$  濃度を計測することで定常状態を判断した。

## 3. 結果と考察

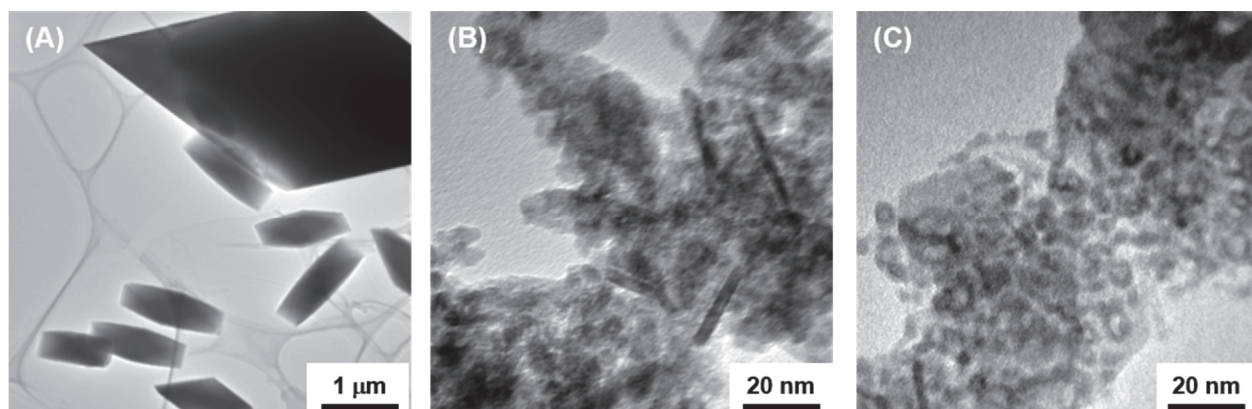
### 3.1 酸化ガリウムナノ粒子の合成

まず、水熱法による酸化ガリウムナノ粒子の合成を検討した。酸化物ナノ粒子の合成において、水熱温度や時間、添加する安定化剤の種類などを制御することで粒子径や粒子形状が異なるナノ粒子を合成できることが知られている<sup>10, 11)</sup>。本法では水酸化物などを水熱処理することによりナノ粒子の合成を目指す、第一ステップである沈殿法により生成する水酸化物の状態によっても合成されるナノ粒子の形状などに影響を及ぼすことが推測される。そこで、本研究ではガリウムイオンを水酸化物として沈殿させる過程で添加するアンモニアの量を変えることによる酸化ガリウムナノ粒子形状への影響について調べた。

Fig. 1 には所定の 3、9、15 倍量のアンモニアを沈殿剤として用いて合成した酸化ガリウムナノ粒子の TEM 写真を示す。図から明らかなように、3 倍量のアンモニアを用いた場合は、1 ~ 2  $\mu\text{m}$  程度の粒子に加え、数 10  $\mu\text{m}$  程度の大きな粒子の生成が見られた (Fig. 1 (A))。酸化セリウムのナノ粒子合成においては 3 倍量のアンモニアを用いているが、数 nm 程度のナノ粒子合成に成功しており<sup>12)</sup>、目的の酸化物により合成条件の最適化が必要であることを示唆する結果である。Fig. 1 (B) には 9 倍量のアンモニアを用いて合成した酸化ガリウムナノ粒子の TEM 写真を示す。図から明らかなように 10 nm 以下のナノ粒子の生成が見られたが、20 nm 程度以上の針状粒子の生成も確認できた。さらにアンモニア量を多くした 15 倍量の条件では、明瞭な TEM 像ではないが 10 nm 以下のナノ粒子が比較的均一に合成できていることを確認できた (Fig. 1 (C))。以上の結果より、15 倍量のアンモニアを使用することで酸化ガリウムナノ粒子の合成が可能であることを明らかにした。

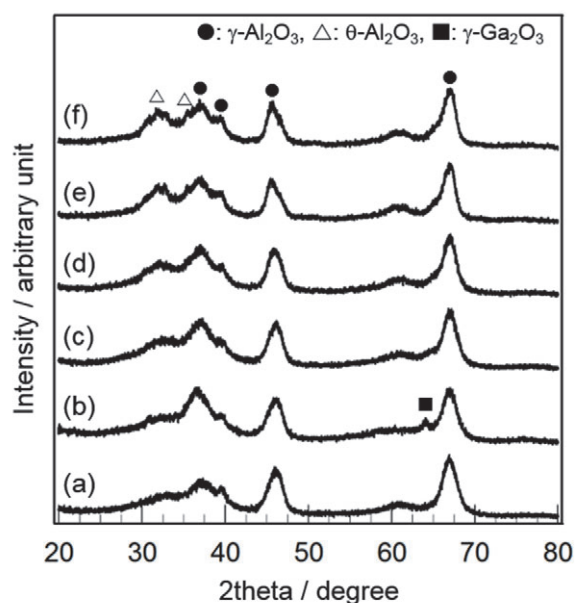
### 3.2 アルミナ担持酸化ガリウムナノ粒子触媒のキャラクターゼーション

本研究では、15 倍量のアンモニアを使用して合成した酸化ガリウムナノ粒子を含浸法によりアルミナ表面に分散担持することを試みた。Fig. 2 には調製した  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  の XRD パターンを示す。600 °C での焼成後においては、担体である  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  のピークに加え、準安定



**Fig. 1** TEM images of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  nanoparticles synthesised by using different amount of  $\text{NH}_3$ . (A) 3 times higher, (B) 9 times higher and (C) 15 times higher.

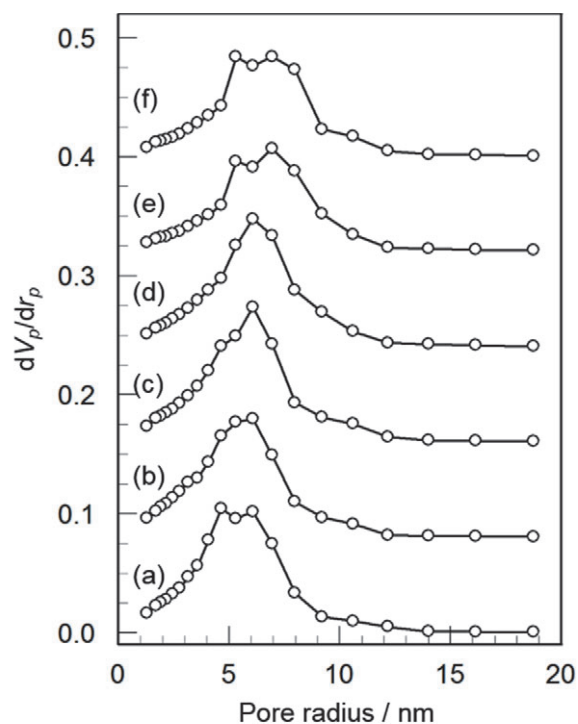
相の  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  のピークが観察された。これは  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の結晶構造が  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  に類似していることに由来する<sup>13)</sup>。ただし  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の担持量が 10 wt% であることから、ピーク強度はあまり強くない。また Table 1 には BET 比表面積と細孔容積を、Fig. 3 には細孔径分布を示す。アルミナに酸化ガリウムナノ粒子を担持し、600 °C で焼成することにより、BET 比表面積と細孔容積が低下し、さらに 4.8nm 付近の細孔が減少していることが分かった。これはアルミナの細孔が閉塞されたことを示唆する結果であり、600 °C 焼成後ではアルミナ表面に酸化ガリウムがナノ分散していることが考えられる。



**Fig. 2** XRD patterns of (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  calcined at (b) 600 °C, (c) 700 °C, (d) 800 °C, (e) 900 °C, (f) 1000 °C.

**Table 1** BET surface area and pore volume of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

	BET surface area / $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	Pore volume / $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	167	38.5
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 600°C	159	36.5
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 700°C	155	35.7
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 800°C	145	33.2
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 900°C	119	27.3
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 1000°C	121	27.9

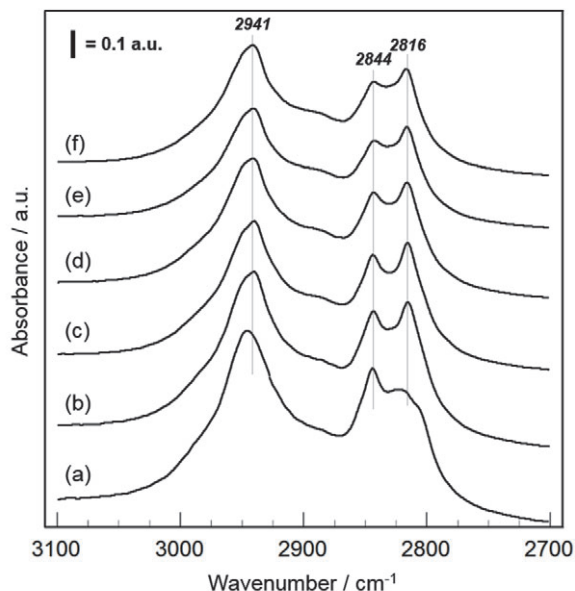


**Fig. 3** Pore size distribution of (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  calcined at (b) 600 °C, (c) 700 °C, (d) 800 °C, (e) 900 °C, (f) 1000 °C.



$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  を  $700^\circ\text{C}$  以上で焼成することにより  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  に帰属されるピークが消失した。ガリウムイオンはアルミナに固溶することが知られているが<sup>14)</sup>、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  のピークに明瞭なシフトは観察されておらず、固溶体の生成を確認できなかった。しかし、ガリウムの固溶がアルミナ表面でのみ起こると XRD において明瞭なシフトが観察されないと推察できることから、固溶体形成の可能性を排除することはできない。Table 1 および Fig. 3 から明らかなように、焼成にともなう粒子の凝集により小さい細孔が閉塞し、BET 比表面積および細孔容積の低下が見られたが、やはりガリウムとアルミナの固溶体の有無を判断できない。なお、 $900^\circ\text{C}$  以上での焼成で BET 比表面積の顕著な低下が見られたが、これは  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  の  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  への相転移によるものと考えられる (Fig. 2)。

そこでアルミナ表面の酸化ガリウムの状態を推察するため、メタノール吸着種の IR 測定を実施した。メタノール分子はアルミナ表面に存在するルイス酸点にメトキシ ( $\text{CH}_3\text{O}$ ) 基として解離吸着し、 $3050 \sim 2700\text{ cm}^{-1}$  の領域に C-H 伸縮振動 ( $\nu(\text{C-H})$ ) の IR 吸収によるピークが観察される<sup>15)</sup>。Al 原子の配位状態 (ルイス酸の強さ) に依存して、 $2850\text{ cm}^{-1}$  付近と  $2825\text{ cm}^{-1}$  付近に 2 本のピークが現れる。前者が 4 配位の  $\text{Al}^{3+}$  サイト (強いルイス酸点) に吸着した  $\text{CH}_3\text{O}$  種 (type-I)、後者が 6 配位の  $\text{Al}^{3+}$  サイト (弱いルイス酸点) に吸着した  $\text{CH}_3\text{O}$  種 (type-II) と帰属されている。Fig. 4 に示すように、アルミナに吸着したメタノールは  $2844\text{ cm}^{-1}$  と  $2816\text{ cm}^{-1}$  にピークが観察され、文献とよく一致している。



**Fig. 4** FT-IR difference spectra of methoxy species formed by methanol dissociative adsorption on (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  calcined at (b)  $600^\circ\text{C}$ , (c)  $700^\circ\text{C}$ , (d)  $800^\circ\text{C}$ , (e)  $900^\circ\text{C}$ , (f)  $1000^\circ\text{C}$  after evacuation at  $100^\circ\text{C}$ .

アルミナに酸化ガリウムナノ粒子を担持すると、Fig. 4 から明らかなように、 $2844\text{ cm}^{-1}$  のピークが減少し、反対に  $2816\text{ cm}^{-1}$  のピーク強度が強くなった。これはガリウムの添加により 4 配位の  $\text{Al}^{3+}$  サイトが減少したことを示唆する結果である。ピーク強度は焼成温度とともに若干減少する傾向が見られたが、 $2844\text{ cm}^{-1}$  と  $2816\text{ cm}^{-1}$  のピーク強度比に顕著な変化は見られず、焼成温度に関係なく、 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  の表面状態は類似していると考えられる。

文献より<sup>16)</sup>、酸化ガリウム上にも  $\text{CH}_3\text{O}$  基が吸着し、 $2816\text{ cm}^{-1}$  付近に IR 吸収ピークを与えることが知られている。XRD (Fig. 1) より、 $600^\circ\text{C}$  で焼成した  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  において  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  が存在することを考慮すると、 $2816\text{ cm}^{-1}$  のピーク強度の増大は 6 配位の  $\text{Ga}^{3+}$  サイトに由来するものと考えられる。この結果は酸化ガリウムがアルミナ表面に分散していることを示唆しており、ガリウムとアルミナの固溶体は生成していないと考えられる。 $700^\circ\text{C}$  以上の焼成で  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  に帰属される XRD ピークが消失した要因としては、結晶構造が類似しているアルミナ表面に再分散したものと推察される。

### 3.3 アルミナ担持酸化ガリウムナノ粒子触媒の NO 選択還元活性

本研究で調製した焼成温度の異なる  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  の触媒活性を評価するために炭化水素を還元剤とする NO 選択還元反応を実施した。本研究では燃焼排ガス中に比較的高濃度で存在するプロピレン ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) を還元剤として用いた。Fig. 5 (A) には反応温度に対する NO 転化率の変化を示す。図には比較として評価したアルミナの NO 転化率も示す。図から明らかなように、アルミナに酸化ガリウムナノ粒子を担持することにより、NO 転化率の向上が見られた。特に、 $600^\circ\text{C}$  で焼成した触媒が最も高い NO 還元活性を示し、焼成温度とともに徐々に低下した。Fig. 5 (B) には反応温度に対するプロピレン転化率を示すが、NO 転化率とは異なり、 $600 \sim 800^\circ\text{C}$  で焼成した触媒においてアルミナと比較して高温域でプロピレンが酸化されることがわかった。高濃度酸素雰囲気下での NO 選択還元反応は、還元剤と NO の選択的な反応により進行する。つまり、還元剤が酸素と反応すると NO 転化率が低下する。したがって、Fig. 5 の結果より、低温で焼成した  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  は NO と還元剤であるプロピレンの選択的な反応が優位に進行し、その結果として高い NO 還元活性を達成したと考えられる。

以前の研究により、アルミナ表面にナノ分散した酸化ガリウム、特にガリウムとアルミナの複合酸化物の形態で存在すると、高い NO 還元活性を示すことを報告している<sup>14)</sup>。本研究では、ガリウムとアルミナの複合酸化物の形成は確認できなかったが、BET 比表面積や吸着メタノール種の IR 測定の結果より、 $600^\circ\text{C}$  で焼成し

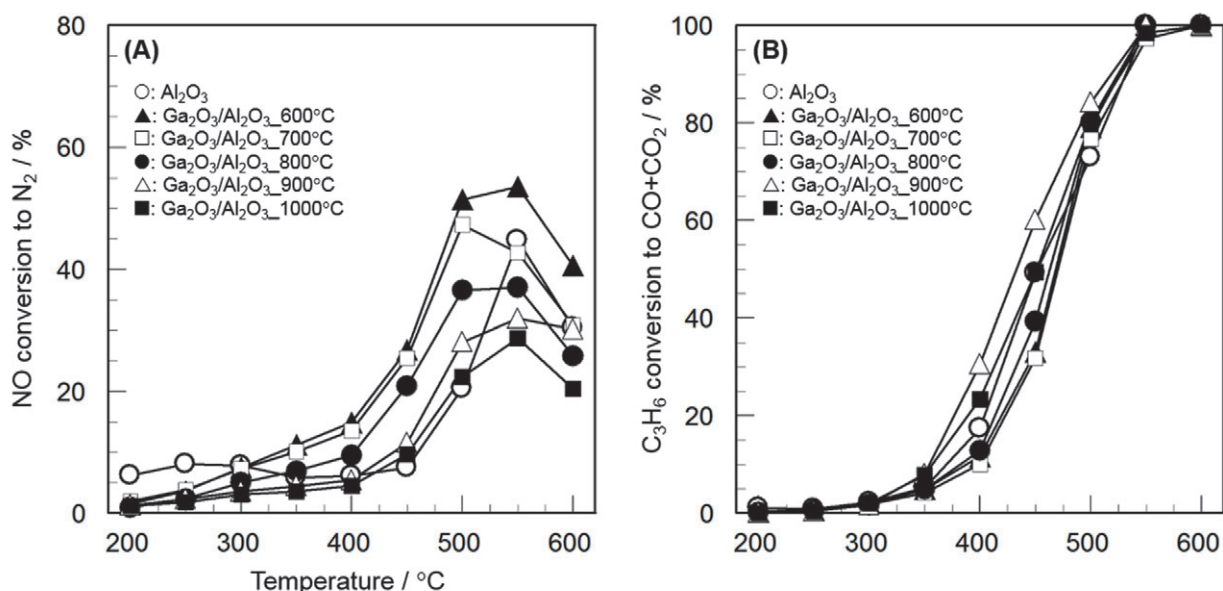


Fig. 5 (A) NO reduction activity and (B)  $C_3H_6$  oxidation activity of  $Al_2O_3$  and  $Ga_2O_3/Al_2O_3$  calcined at different temperatures for the selective reduction of NO with  $C_3H_6$ .

た触媒においては酸化ガリウムがナノ分散していることが明らかとなっており、酸化ガリウムナノ粒子が高いNO選択還元活性を有することを改めて明らかにすることができた。一方で、酸化ガリウムの再分散が示唆された700℃以上の焼成した $Ga_2O_3/Al_2O_3$ ではNO還元活性が低下したことから、本反応に最適な $Ga_2O_3$ 粒子径が存在するものと推察される。本研究では酸化ガリウムの担持量を10 wt%としており、酸化ガリウム担持量を30 wt%として通常の含浸法で調製した触媒と同等のNO還元活性を達成できており<sup>5)</sup>、酸化ガリウムナノ粒子をアルミナ表面にナノ分散担持することによる効果を検証することができた。

#### 4. まとめ

酸化物ナノ粒子の触媒としての有効性を検証するため、酸化ガリウムナノ粒子を合成し、アルミナ表面に分散担持した触媒について炭化水素によるNO選択還元反応を行った。酸化ガリウムナノ粒子の合成過程において使用するアンモニアの量を変えることで粒子径を制御できること、化学量論の15倍量のアンモニアを使用することで10 nm以下のナノ粒子を合成できることを明らかにした。酸化ガリウムナノ粒子をアルミナに分散担持した触媒について行ったキャラクタリゼーションの結果、ガリウムはアルミナと固溶しない酸化ガリウムとして存在していることが分かった。酸化ガリウムナノ粒子をアルミナに分散担持することでNO選択還元活性が向上し、特に600℃で焼成した触媒が高い触媒活性を示すことを明らかにした。酸化物ナノ粒子をアルミナなどの担体に分散担持することで触媒として有効に作用できることを検証できた。

#### REFERENCES

- 1) 国土交通省ホームページ: [http://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/environment/sosei\\_environment\\_tk\\_000007.html](http://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/environment/sosei_environment_tk_000007.html)
- 2) 平成30年版環境白書・循環型社会白書・生物多様性白書より
- 3) 「クリーンディーゼル開発の要素技術動向」 NTS, 2008年.
- 4) M. Iwamoto, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130**, 23-47 (2000).
- 5) M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Shimada, H. Hamada, *J. Catal.*, **192**, 137-148 (2000).
- 6) M. Haneda, Y. Kintaichi, N. Bion, H. Hamada, *Appl. Catal. B*, **42**, 57-68 (2002).
- 7) M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Hamada, *Appl. Catal. B*, **31**, 251-262 (2001).
- 8) H. Imagawa, A. Suda, K. Yamaura, S. Sun, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 1740-1745 (2011).
- 9) M. Haneda, Y. Ota, Y. Doi, M. Hattori, *J. Mater. Sci.*, **51**, 10949-10959 (2016).
- 10) T. Taniguchi, T. Watanabe, N. Sakamoto, N. Matsushita, M. Yoshimura, *Cryst. Growth Des.*, **8**, 3725-3730 (2008).
- 11) T. Fuchigami, R. Kimata, M. Haneda, K. Kakimoto, *Nanomaterials*, **8**, 662 (2018).
- 12) K. Kobayashi, M. Haneda, M. Ozawa, *Adv. Mater. Res.*, **463-464**, 1501-1505 (2012).
- 13) R. Roy, V.G. Hill, E.F. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 719-722 (1952).
- 14) M. Haneda, Y. Kintaichi, T. Mizushima, N. Kakuta, H. Hamada, *Appl. Catal. B*, **31**, 81-92 (2001).
- 15) G. Busca, P.F. Rossi, V. Lorenzelli, M. Benaissa, J. Travert, J.-C. Lavalley, *J. Phys. Chem.*, **89**, 5443-5439 (1985).
- 16) S.E. Collins, L.E. Briand, L.A. Gambaro, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 14988-15000 (2008).