

DISMINUCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA POR MEDIO DE UNA SÍLICE CON PORO- SIDAD JERÁRQUICA IMPREGNADA CON NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO FÉRRICO

Arsenic decrease in water using a hierarchical porous silica impregnated with iron oxide nanoparticles

Viviana Palos Barba^{1*}, Rufino Nava¹

¹Universidad Autónoma de Querétaro

*Autora de correspondencia
vpalos20@alumnos.uaq.mx

RESUMEN

Se investigó la influencia de una sílice con porosidad jerárquica SPJ-V1 impregnada con nanopartículas de Fe₂O₃ para la adsorción de iones de arsénico III y V en solución acuosa. La SPJ-V1 se preparó por el método sol-gel, utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de sílice, y polietilenglicol (PEG) y el surfactante catiónico cetil trimetil bromuro de amonio (CTAB) como agentes directores de las mesoestructuras (porosidad jerárquica). La incorporación de las nanopartículas de Fe₂O₃ en la superficie interna de los poros de la SPJ-V1 se realizó por el método de impregnación de llenado de poros, empleando nitrato de hierro (III) como precursor del Fe₂O₃. Con el propósito de encontrar la concentración óptima de Fe₂O₃, éste se incorporó en tres concentraciones diferentes: 2, 3 y 5% en peso. Los adsorbentes que manifestaron las más altas capacidades de adsorción de iones de arsénico III y V fueron los que se prepararon con las más altas cargas de Fe₂O₃: 3 y 5% en peso. Los adsorbentes se caracterizaron mediante isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K, difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) en el rango UV-Vis, espectroscopía micro-Raman y microscopía electrónica de barrido (SEM). Independientemente de la carga de Fe₂O₃, todas las muestras de xFe-SPJ-V1 sintetizadas presentaron mayores capacidades de adsorción de los iones de As III y (V) en comparación con la SPJ-V1 pura.

Palabras clave: adsorción, arsénico, porosidad jerárquica, sílice, óxido férrico

ABSTRACT

The influence of the impregnation of Fe₂O₃ nanoparticles on a hierarchical porous silica SPJ-V1 for the adsorption of arsenic ions (III) and (V) in an aqueous solution was investigated. The SPJ-V1 material was prepared by a sol-gel method, using tetraethyl orthosilicate

(TEOS) as the source of silica; polyethylene glycol (PEG) and the cationic surfactant cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) as directing agents for the mesostructures (hierarchical porosity). The incorporation of Fe₂O₃ nanoparticles on the internal surface of the SPJ-V1 pores was made through the pore-filling impregnation method, using iron (III) nitrate as the Fe₂O₃ precursor. In order to find the optimal concentration of Fe₂O₃, it was incorporated in three different amounts (2, 3 and 5 wt%). The adsorbents were characterized by adsorption-desorption N₂ at 77 K isotherms, X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy (DRS) in the UV-Vis range, micro-Raman spectroscopy and scanning electronic microscopy (SEM). Regardless of the amount of Fe₂O₃, all xFe-SPJ-V1 samples synthesized showed higher adsorption capacities for the As (III) and (V) ions than the pure SPJ-V1.

Keywords: adsorption, arsenic, hierarchical porosity, silica, iron oxide

INTRODUCCIÓN

El arsénico es un metaloide que se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre. Este elemento puede existir de manera natural en suelos y aguas subterráneas, pero las fuentes antropogénicas han aumentado sus niveles en los cuerpos de agua, afectando de manera severa la salud de la población [1]. Las especies inorgánicas lo hacen altamente contaminante principalmente en su forma trivalente As (III) y pentavalente As (V). El consumo de agua con altas concentraciones de arsénico ha generado un problema serio de salud pública a nivel mundial en países como Bangladesh, Chile, Estados Unidos, India, México y Sri Lanka, entre otros [2]. Por lo tanto, la Organización Mundial de la Salud ha establecido un límite máximo permisible de 0.01 mg/L [3], mientras que la industria y la academia trabajan en el desarrollo de métodos que ayuden a disminuir la concentración del metal en los cuerpos de agua.



Existen diversas técnicas de remoción de arsénico del agua como son los procesos de oxidación, coagulación-precipitación, filtración, adsorción e intercambio iónico [4]. Sin embargo, la mayoría de esos métodos muestran inconvenientes como la producción de lodos, la necesidad de complementar el proceso con otra técnica o los bajos rendimientos obtenidos. Lo anterior no sucede con el método de adsorción, proceso mediante el cual un compuesto se concentra en la superficie de otro material, ya que al emplearlo con materiales nanoestructurados altamente porosos se ubica como una buena alternativa debido a su eficiencia y bajo costo [5]. Materiales de sílices mesoporosos representan una buena opción para procesos de eliminación de iones de metales pesados de aguas residuales a través de la técnica de adsorción, debido a sus adecuadas propiedades texturales, sus altas áreas superficiales e ideales diámetros y volúmenes de poro, lo cual ha permitido incrementar la eficiencia en la adsorción de metales pesados [6]. La remoción de arsénico en agua por medio de adsorción requiere de un proceso que involucre materiales con dos características muy importantes: gran área superficial y agentes con afinidad o atracción de cargas hacia los iones de As.

En el presente trabajo se evalúa el empleo de sílices con porosidad jerárquica, decoradas con óxido férrico, debido a su gran afinidad al As y bajo costo, para efectuar una adsorción de iones de arsénico (III) y (V) y lograr la remoción de dichos iones en aguas subterráneas.

METODOLOGÍA

Síntesis del soporte de sílice con porosidad jerárquica

La síntesis del material SPJ-V1 se llevó a cabo mediante el método sol-gel. Como agente director de la estructura se empleó polietilenglicol PEG (J.T. Baker), el cual fue

disuelto en una solución acuosa de ácido nítrico HNO_3 (65.6%, J.T. Baker). Posterior a la disolución, fue adicionado tetraetilortosilicado TEOS (98%, Aldrich) como precursor de sílice, la solución se mantuvo en agitación constante y a temperatura ambiente hasta la obtención de una solución clara. Para promover la producción de mesoporos se añadió el surfactante cetil trimetil bromuro de amonio CTAB (99%, Aldrich). Los reactivos empleados TEOS: HNO_3 : H_2O :PEG:CTAB cumplieron una relación molar de 1.00:0.25:14.69:0.62:0.09. Una vez obtenida la solución clara, ésta fue colocada en parrilla a 40°C sin agitación para dar inicio al periodo de formación del gel, dicho periodo tuvo una duración de 30 h. Transcurrido este tiempo, se elevó la temperatura del material a 60°C y permaneció así por 20 h adicionales para conseguir su maduración. Enseguida, el material fue conservado en una solución 1 M de hidróxido de amonio NH_4OH a punto de ebullición por un periodo de 6 h con la finalidad de obtener poros internos de gran superficie. Posteriormente, la muestra fue acidificada con una solución 0.1 M de ácido nítrico y lavada con etanol al 25%. Una vez que el material se secó, fue molido para finalmente ser sometido a un proceso térmico donde se llevó a cabo un secado completo a 60°C por 72 h y su calcinación por 5 h. La etiqueta para esta sílice con porosidad jerárquica fue SPJ-V1.

Incorporación del óxido férrico Fe_2O_3

La impregnación del material de soporte SPJ-V1 con nanopartículas de óxido férrico Fe_2O_3 se realizó empleando el método de llenado de poro, utilizando cloruro de hierro (III) hexahidratado $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fuente de Fe. Las cargas de Fe_2O_3 que se colocaron en el soporte correspondieron al 2, 3 y 5% en peso. Finalmente, las muestras impregnadas se sometieron a secado a una temperatura de 110°C por 18 h y a calcinado a 500°C por un tiempo de 4 h.

Remediación de arsénico As

Las pruebas para la adsorción del arsénico en las nanopartículas de óxido férrico se llevaron a cabo preparando soluciones acuosas con una concentración de 200 ppm de As a partir de una solución estándar de arsénico de 1000 ppm (Karal). A estas soluciones se les agregó 0.1 g de adsorbente ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SPJ-V1}$ 2, 3 y 5 %) manteniendo un tiempo de contacto de 1 h con agitación constante y vigorosa a temperatura ambiente, con pH de 5 (pH natural de la solución). Transcurrido el tiempo de contacto, la mezcla pasó a filtrado en embudo y papel filtro para separar el sólido (adsorbente). La cuantificación de la concentración de iones de arsénico total (III y V) previo y posterior a la adsorción se realizó por espectroscopía de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP-AES, Perkin Elmer Optima 3300DV).

Métodos de caracterización

Caracterización del soporte de sílice con porosidad jerárquica SPJ-V1

Las propiedades texturales del material se determinaron a partir de las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K empleando un soratómetro autosorb*iQ2* (Quantachrome Instruments). Los resultados de estos análisis nos permitieron conocer la distribución de tamaño de poro, el área superficial y el volumen de poro. La microscopía electrónica de barrido (SEM) fue empleada para identificar la morfología del material de soporte.

Caracterización del adsorbente

La presencia de óxido férrico ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) soportado en la sílice con porosidad jerárquica se analizó mediante la técnica de Micro-Raman por medio de la respuesta vibrónica de los enlaces moleculares en las muestras. Estos análisis se realizaron con un espectrómetro Renishaw y un láser de 785nm. Las transiciones electrónicas de las partículas de

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se detectaron por espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis), con un espectrofotómetro CARY 5000 (VARIAN), y la cristalinidad de los adsorbentes se observó mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), con un difractorómetro de rayos-X D8 Advance (BRUKER).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los adsorbentes

De acuerdo con la formación de poros propuesta por [7] la interacción entre los surfactantes CTAB y PEG con la fuente de sílice, el arreglo de poros supramolecular esperado en este material se muestra en la Figura 1, donde la sílice reaccionará primero con las micelas del CTAB para después agregarse gracias a las moléculas del PEG.

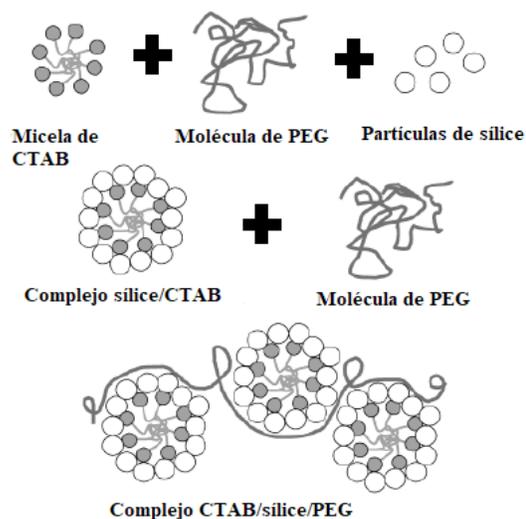


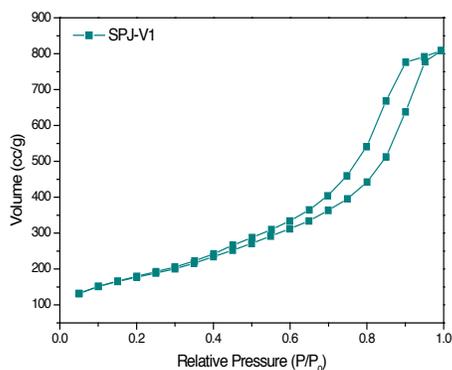
Figura 1. Representación de la propuesta de formación de porosidad jerárquica por los surfactantes. Fuente: modificada de Smatt, Schunk y Lindén [7]

t

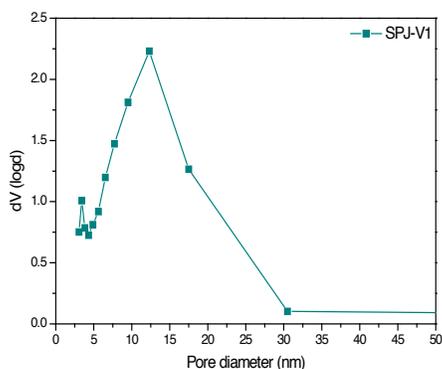
Las propiedades texturales de la sílice con porosidad jerárquica se determinaron mediante las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K. En la Figura 2a se presenta la isoterma de adsorción-desorción de la SPJ-V1, en la cual, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, se aprecia una isoterma



de tipo IV con un ciclo de histéresis de tipo H3, que es característico de materiales compuestos por partículas porosas y con una distribución amplia en el tamaño de poro [8]. La distribución del tamaño de poro de la Figura 2b muestra la existencia de mesoporos de distintos tamaños en el soporte de sílice: el primero centrado en 3.41 nm con una distribución estrecha (3.05-3.83 nm) y el siguiente centrado en 12.3 nm con una amplia distribución (4.32-30.48 nm).



a)



b)

Figura 2. Propiedades texturales de la sílice con porosidad jerárquica: a) Isotherma de fisisorción de N₂ y b) Distribución del tamaño de poro

El área superficial de la sílice con porosidad jerárquica SPJ-V1 se calculó en 588.18 m²/g, mientras que su volumen promedio de poro fue equivalente a 1.20 cm³/g. Los resultados anteriores demuestran claramente que la sílice obtenida muestra una distribución bimodal en el tamaño de poros, lo cual significa una sílice con porosidad jerárquica.

Microscopía electrónica de barrido SEM

Las micrografías de la sílice con porosidad jerárquica sintetizada en este trabajo como material de soporte SPJ-V1 se observan en la Figura 3. En ellas se pueden observar grandes aglomeraciones constituidas por partículas muy pequeñas, con morfología casi esférica y con una distribución uniforme en tamaño de aproximadamente de 50 nm. Además, se observan grandes cavidades (macroporosidad) que permitirán una alta difusión hacia el interior de los mesoporos de las partículas nanométricas.

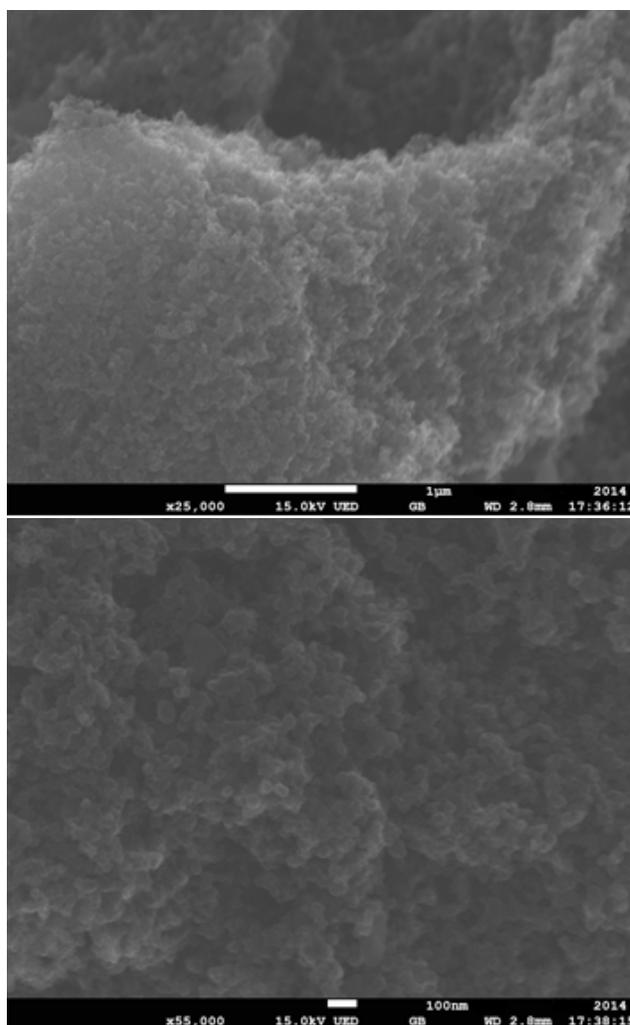


Figura 3. Micrografías SEM de la sílice SPJ-V1 con porosidad jerárquica

Caracterización de los adsorbentes

Espectroscopía micro-Raman

La sílice con porosidad jerárquica (SPJ-V1) pura y de los adsorbentes xFe-SPJ-V1 fue analizada por medio de espectroscopía micro-Raman y los resultados se pueden observar en la Figura 4. El espectro de micro-Raman de la sílice pura (SPJ-V1) presenta bandas en 156, 260, 398, 415, 498 y 602 cm^{-1} , las cuales se pueden asignar a las vibraciones del enlace Si-O-Si [9]. La banda en 638 cm^{-1} pertenece a los grupos silanoles Si-OH [9] [10].

Los espectros de micro-Raman de los adsorbentes con las diferentes cargas de Fe_2O_3 a 2, 3 y 5% en peso muestran las mismas bandas de la sílice pura y además presenta bandas en 226, 294 y 612 cm^{-1} que corresponden a la fase cristalina $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [11]. Se observa claramente que las intensidades de estas bandas se incrementan con el aumento en la carga de Fe_2O_3 , indicando a su vez un incremento en el tamaño de los cristalitas de Fe_2O_3 .

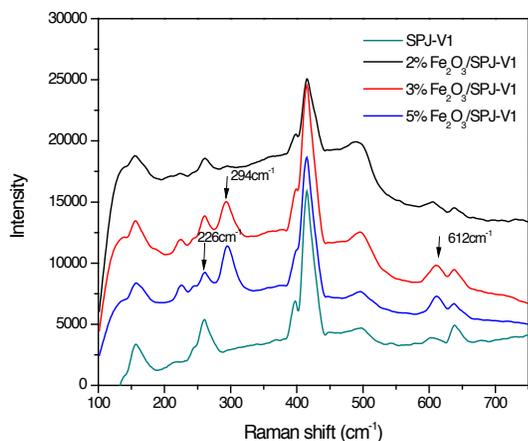


Figura 4. Espectros micro-Raman del soporte puro y los adsorbentes

Espectroscopía de reflectancia difusa DRS en el rango UV-Vis

Los materiales sintetizados en este trabajo fueron analizados a través de espectroscopía de reflectancia difusa, los espectros en el rango UV-Vis se muestran en la Figura 5. Los resultados claramente indican que la sílice pura (SPJ-V1) prácticamente no presenta absorción en el rango de estudio. Las muestras con Fe_2O_3 (xFe-SPJ-V1) mostraron altas intensidades de absorción. Las bandas centradas en aproximadamente 255 y 347 nm indican los iones de Fe^{3+} que corresponden a la fase cristalina del óxido férrico en la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [12] [13] [14]. Las intensidades de absorción se incrementan con el contenido de Fe_2O_3 , indicando una mayor cantidad de partículas de Fe_2O_3 en la sílice. Además, se puede observar que al incrementar la carga de Fe_2O_3 la banda de absorción se desplaza a mayores longitudes de onda, indicando un crecimiento en el tamaño de la partícula de Fe_2O_3 .

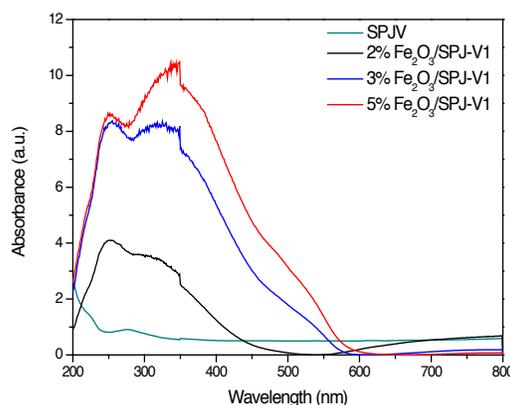


Figura 5. Espectros UV-Vis del soporte de sílice jerárquica y de los adsorbentes

Difracción de rayos X DRX

La técnica de DRX confirmó la presencia de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en el sustrato de sílice jerárquica. La Figura 6 muestra las reflexiones típicas asociadas al óxido férrico, centrados en 2θ a 32.9° [104], 35.4° [110], 40.6° [113], 49.3°



[024], 53.9° [116], 62.2° [214] y 63.8° [300] (JCPDS Tarjeta No. 33-664; [13] [14]). Los difractogramas dan a conocer que a mayor carga de óxido férrico los índices de Miller aparecen con mayor intensidad, lo cual indica que en la carga de 5% de Fe_2O_3 estas partículas tienen un tamaño superior a los 5 nm. Por otro lado, en las concentraciones más bajas a 2 y 3% Fe_2O_3 las partículas serán de aproximadamente 5 nm, por lo cual sus señales son débiles y casi indetectables.

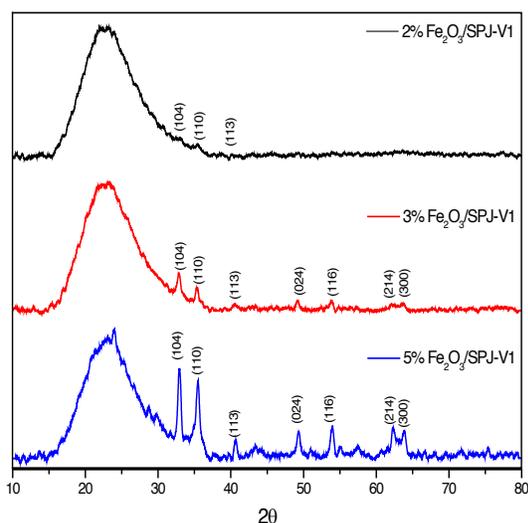


Figura 6. Difractogramas de los adsorbentes con diferentes cargas de óxido férrico

Remediación total de iones de arsénico As (III y V)

Para determinar la capacidad de adsorción de los adsorbentes preparados en este trabajo, se realizaron cuatro experimentos bajo las siguientes condiciones de adsorción: concentración de iones de As (III y V) en la solución inicial 200 ppm, temperatura de adsorción: 25°C , tiempo de contacto: 60 min y pH de la solución inicial: 5.

En la Figura 7 se presenta el porcentaje de adsorción de iones de arsénico (III y V) en función de la carga de Fe_2O_3 en los adsorbentes. La gráfica muestra que la sílice jerárquica pura (SPJ-V1) manifiesta una capacidad de adsorción de iones de As (III y V) de

hasta un 25%. Esta situación puede deberse a las propiedades texturales de la sílice con porosidad jerárquica preparada en este trabajo, la cual posee una gran área superficial (superior a $580\text{ m}^2/\text{g}$) y un gran volumen de poro ($1.2\text{ cm}^3/\text{g}$). En la Figura 7 se puede ver claramente que la presencia de Fe_2O_3 en la sílice SPJ-V1 mejora la capacidad de adsorción de iones de arsénico (III y V), lo que demuestra la alta afinidad química que tienen los iones de As (III y V) por el Fe_2O_3 . La capacidad de adsorción de los iones de As (III y V) por los diferentes adsorbentes sigue la tendencia: $3\text{Fe-SPJ-V1} > 5\text{Fe-SPJ-V1} > 2\text{Fe-SPJ-V1} \gg \text{SPJ-V1}$. El adsorbente que manifestó la más alta capacidad de adsorción fue 3Fe-SPJ-V1, el cual presenta una carga de 3% en peso de Fe_2O_3 soportado en SPJ-V1. Es muy probable que en este adsorbente se haya logrado una mayor dispersión de las nanopartículas de Fe_2O_3 en la superficie interna de los poros de la SPJ-V1, con el consecuente incremento de sitios activos para la adsorción de los iones de As (III y V).

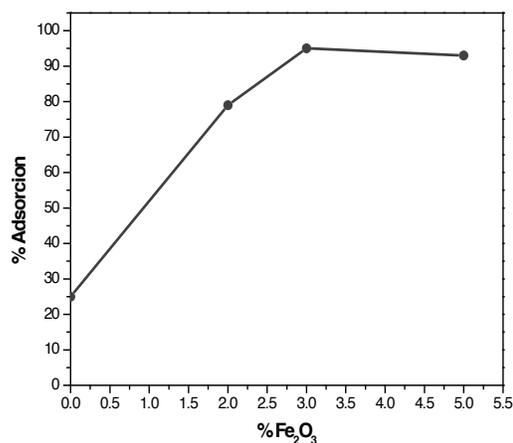


Figura 7. Porcentaje máximo de adsorción de iones de As (III y V) en función de la carga de Fe_2O_3 en los adsorbentes xFe-SPJ-V1

Además, la presencia de la porosidad jerárquica en la SPJ-V1, con sus tamaños de poros en el rango mesoporoso, facilitó la transferencia de los iones de As (III y V) hacia el interior de los mismos, donde se localizan los

sitios activos para la adsorción. Finalmente, el tamaño de las nanopartículas de Fe_2O_3 en el adsorbente 3Fe-SPJ-V1 es uniforme y adecuado para una alta eficiencia en la adsorción de iones de As (III y V).

CONCLUSIONES

La sílice con porosidad jerárquica SPJ-V1 con gran área superficial y gran tamaño de poro ha sido exitosamente sintetizada por el método sol-gel, con un arreglo supramolecular de surfactantes. El método de impregnación por llenado de poros permitió incorporar exitosamente las nanopartículas de Fe_2O_3 en la superficie interna de los poros de la sílice SPJ-V1.

Las nanopartículas de Fe_2O_3 en su fase cristalina $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mostraron una alta dispersión en la superficie interna de los poros de la SPJ-V1 y en consecuencia generaron una gran cantidad de sitios activos para la adsorción de As III y V.

El tamaño de las nanopartículas de Fe_2O_3 se incrementó con el contenido de Fe_2O_3 en la sílice SPJ-V1, obteniéndose un menor tamaño (alrededor de 5 nm) para las cargas de 2 y 3 % en peso de Fe_2O_3 . Una adición mayor de Fe_2O_3 (5 % en peso) resultó en un incremento en el tamaño (superior a los 5 nm), de acuerdo con los cálculos realizados para aproximar el tamaño de grano con la ecuación de Debye-Scherrer a partir de los difractogramas de rayos X.

Los materiales de sílice con porosidad jerárquica (SPJ-V1) impregnada con nanopartículas de Fe_2O_3 como adsorbentes son eficientes para la adsorción de iones de As (III y V) en soluciones acuosas. La habilidad del adsorbente se puede relacionar directamente con la estructura del arreglo de los poros, así como de su densidad de poros y la accesibilidad de las nanopartículas de Fe_2O_3 que se encuentran en la superficie de la sílice SPJ-V1.

El adsorbente que manifestó la mayor capacidad de adsorción de iones de arsénico (III y V) fue el que se preparó con la carga de

Fe_2O_3 del 3% en peso (3Fe-SPJ-V1), alcanzando un porcentaje de remoción del arsénico del 95%. La gran área superficial, el arreglo de poros y el tamaño de nanopartícula de Fe_2O_3 de este adsorbente demostraron ser apropiadas para realizar de manera eficiente la adsorción de los iones de arsénico (III y V).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo durante esta investigación.

REFERENCIAS

- [1] J. Bundschuh, M. I. Litter, F. Parvez, G. Román-Ross, H. B. Nicolli, J.-S. Jean, C.-W. Liu, D. López, M. A. Armienta, L. R. Guilherme, A. Gómez Cuevas, L. Cornejo, L. Cumbal and R. Toujaglez, "One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries," *Science of the Total Environment*, vol. 429, pp. 2-35, 2012.
- [2] J. García Salcedo, A. Pérez-Vertti, M. Hernández Serrano and L. Serrano Gallardo, "Arsenicismo en el mundo," in *Arsénico. Perspectiva epidemiológica, ambiental y de salud*, 2016, pp. 29-40.
- [3] Organización Mundial de la Salud, "Guías para la calidad del agua potable," OMS, Suiza, 2006.
- [4] G. Ungureanu, S. Santos, R. Boaventura and C. Botelho, "Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption," *Journal of Environmental Management*, vol. 151, pp. 326-342, 2015.
- [5] M. Chiban, M. Zerbet, G. Carja and F. Sinan, "Application of low-cost adsorbents for arsenic removal: A review," *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, vol. 4, no. 5, pp. 91-102, 2012.
- [6] S. Jin, B. C. Park, W. S. Ham, L. Pan and Y. K. Kim, "Effect of the magnetic core size of amino-functionalized Fe_3O_4 -meso-



porous SiO₂ core-shell nanoparticles on the removal of heavy metal ions," *Colloids and Surfaces A*, vol. 531, pp. 133-140, 2017.

[7] J.-H. Smatt, S. Schunk and M. Lindén, "Versatile Double-Templating Synthesis Route to Silica Monoliths Exhibiting a Multimodal Hierarchical Porosity," *Chemical Materials*, vol. 15, pp. 2354-2361, 2003.

[8] J. Smatt, S. Schunk and M. Lindén, "Versatile double-templating synthesis route to monoliths exhibiting a multimodal hierarchical porosity," *Chemistry of Materials*, pp. 2354-2361, 2003.

[9] G. Walrafen and M. Hokmabadi, "Raman spectrum and structure of thermally treated silica aerogel," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 85, no. 2, pp. 771-776, 1986.

[10] A. Martinelli, "Effects of a protic ionic liquid on the reaction pathway during non-aqueous sol-gel synthesis of silica: a raman spectroscopic investigation," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 15, no. 4, pp. 6488-6503, 2014.

[11] I. Andreou, H. Amenitsch, V. Likodimos, P. Falaras, P. Koutsoukos and E. Leonidis, "Organized silica films generated by evaporation-induced self-assembly as hosts for iron oxide nanoparticles," *Materials*, vol. 6, pp. 1467-1484, 2013.

[12] D. Andreeva, I. Ivanova, L. Ilieva, J. Sobczak, G. Avdeev and T. Tabakova, "Nano-sized gold catalysts supported on ceria and ceria-alumina for WGS reaction: Influence of the preparation method," *Applied Catalysis A: General*, vol. 333, pp. 153-160, 2007.

[13] L. Escamilla-Perea, C. Peza-Ledezma, R. Nava, E. Rivera-Muñoz, B. Pawelec and J. Fierro, "CO oxidation at 20 °C over Au/SBA15 catalysts decorated by Fe₂O₃ nanoparticles," *Catalysis Communications*, vol. 15, no. 1, pp. 108-112, 2011.

[14] T. Herranz, S. Rojas, M. Ojeda, F. Pérez Alonso, P. Terreros, K. Pirota and J. Fierro, "Synthesis, structural features, and reactivity of Fe-Mn mixed oxides prepared by microemulsion," *Chemistry of Materials*, vol. 18, no. 9, pp. 2364-2375, 2006.