

# 稀土Eu离子掺杂TiO<sub>2</sub>的结构变化研究

李 渊<sup>1</sup>, 高德功<sup>1</sup>, 李凡一<sup>2</sup>, 刘士鑫<sup>2</sup>, 李泽朋<sup>2</sup>

<sup>1</sup>山东岱圣建设有限公司, 山东 泰安

<sup>2</sup>中国民航大学理学院, 天津

收稿日期: 2024年4月28日; 录用日期: 2024年6月12日; 发布日期: 2024年6月19日

## 摘 要

TiO<sub>2</sub>是典型两性氧化物, 是一种性能较好的白色颜料。本文采用拉曼散射方法研究了压力下Eu离子掺杂的TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>材料的结构变化特性。在低压力区, E<sub>g</sub>和A<sub>1g</sub>两个Raman振动模式峰随压力变化系数为0.095 nm/GPa和0.074 nm/GPa。在高压力区间, 金红石结构的A<sub>1g</sub>模式逐渐减弱, 特征峰546 nm峰位随压力的变化行为在15.7 GPa出现明显变化, 且线性变化系数变为0.03 nm/GPa。金红石结构TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>在15.7 GPa发生由金红石结构到斜锆石结构的压致结构转变。相变压力高于文献中报道, 在掺杂进入少量其他尺寸的离子可以对其基质晶格结构压力稳定范围进行调制。

## 关键词

TiO<sub>2</sub>, 结构, Raman, 掺杂

## Study of Structural Change of TiO<sub>2</sub> Doped with Rear Earth Eu Ions

Yuan Li<sup>1</sup>, Degong Gao<sup>1</sup>, Fanyi Li<sup>2</sup>, Shixin Liu<sup>2</sup>, Zepeng Li<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Shandong Daisheng Construction Co., Ltd., Tai'an Shandong

<sup>2</sup>School of Science, Civil Aviation University of China, Tianjin

Received: Apr. 28<sup>th</sup>, 2024; accepted: Jun. 12<sup>th</sup>, 2024; published: Jun. 19<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

TiO<sub>2</sub> is a typical amphoteric oxide and a high-performance white pigment. Raman scattering method is used to study the structural change characteristics of Eu ion doped TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup> materials under pressure. In the low pressure region, the two Raman vibration peaks of E<sub>g</sub> and A<sub>1g</sub> exhibit pressure variation coefficients of 0.095 nm/GPa and 0.074 nm/GPa. In the high pressure range, the A<sub>1g</sub> mode of the rutile structure gradually weakens, and the characteristic peak at 546 nm ex-

hibits a significant change at 15.7 GPa, with another linear variation coefficient of 0.03 nm/GPa. The rutile structure of  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$  undergoes a pressure induced structural transition from rutile structure to baddeleyite structure at 15.7 GPa. The phase transition pressure is higher than reported pressure, and doping with a small amount of other sized ions can modulate the pressure stability range of its matrix lattice structure.

## Keywords

$\text{TiO}_2$ , Structure, Raman, Dope

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )，是典型两性氧化物，在常温常压下呈白色固体或粉末状。具有无毒、稳定性高、紫外吸好、耐高温等特性，广泛用于塑料、涂料、造纸、印墨、化纤、化妆品等工业。由于这些优点二氧化钛及其掺杂材料被广泛关注[1] [2] [3]。 $\text{TiO}_2$ 在自然界中以金红石型、锐钛矿型、板钛矿型和  $\text{TiO}_2$ -B 四种晶型结构存在。这四种形态互为同分异构体。其中金红石和锐钛矿较为常见，板钛矿其次，而  $\text{TiO}_2$ -B 最为少见。这四种晶格类型的基本结构单元都是  $\text{TiO}_6$  八面体，他们以共边或是共顶点的方式相互连接，其中钛原子位于晶格中心，四周环绕着六个氧原子。材料的性质常常在外力作用下呈现不同的性质，这源自外力作用下其结构发生的细微或整体改变[4] [5] [6] [7]。 $\text{Eu}$  离子掺杂的  $\text{TiO}_2$ ，可以引入外部离子对晶格进行影响，同时稀土  $\text{Eu}$  离子掺杂材料也具有潜在的光谱特性，因此  $\text{Eu}$  离子掺杂的  $\text{TiO}_2$  外力作用下的结构与稳定性研究，对其性能理解和应用具有重要参考意义[8]。 $\text{Eu}$  离子微量掺杂后， $\text{TiO}_2$  晶格整体结构并不发生变化，且  $\text{TiO}_2$  在常压下只有三种相，在高压下有多种相。而且在高压下的相都较为复杂，多年来关于  $\text{TiO}_2$  的高压变化结论存在一些不同[9] [10]。由高压 X 射线和 Raman 光谱研究表明金红石结构和锐钛矿结构的粉末在高压下都会转变为钶铁矿结构，这种转变的压力是样品初始结构和结晶状态决定的。金红石的转变压力在 10 GPa 左右，而锐钛矿要低一些在 4~8 GPa，并且还要考虑是否为单晶和相应实验温度。钶铁矿在 12~17 GPa 下变为斜钶石，成为比钶铁矿更为复杂的结构[11] [12] [13] [14]。因此，通过外力作用对材料晶格进行调制，分析并明确外部压力对材料结构的影响，对材料的性能改善研究具有重要的应用价值[15]。

## 2. 实验与结果讨论

本实验中  $\text{Eu}$  离子掺杂的  $\text{TiO}_2$  样品采用高温固相反应法制备得到，将高纯级的  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  作原料，分别对  $\text{TiO}_2$  掺杂 2%和 1%的  $\text{Eu}$  离子，以化学式  $\text{Ti}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}$  和  $\text{Ti}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}$  进行配比，得到两种摩尔比的原料，原料研磨充分混合后，采用单冲粉末压机压制成型，在高温炉中 900 度下处理 5 小时，重复烧结 2 次，得到两种样品材料  $\text{Ti}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}$  和  $\text{Ti}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}$ 。

采用 X-ray 粉末衍射(XRD)对制备得到的两种  $\text{TiO}_2$  掺杂  $\text{Eu}^{3+}$ 离子样品( $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$ : 2%;  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$ : 1%)进行结构表征，检查是否形成单一结构。进行 XRD 表征时，X 光波长为  $\lambda = 0.5146 \text{ nm}$  ( $\text{CuK}_\alpha$  射线)，扫描速率为  $0.05^\circ/\text{s}$ ， $2\theta$  扫描范围为  $20^\circ\sim 80^\circ$ 。

图 1 为两种  $\text{TiO}_2$  掺杂  $\text{Eu}$  离子样品( $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$ : 2%;  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$ : 1%)的 XRD 衍射图谱。与晶体标准 PDF

卡片对照,发现 Eu 离子掺杂含量为 2%的样品没有形成单一相结构,存在杂相(图中\*标识);如图 1 中不属于金红石结构的  $\text{TiO}_2$  衍射峰存在,其他均为  $\text{TiO}_2$  常压结构金红石结构的衍射峰,这说明掺杂 2%的  $\text{TiO}_2$  样品主要为金红石型  $\text{TiO}_2$ ,但含有少量杂相;对 Eu 离子掺杂含量为 1%的样品所有衍射峰进行比对分析发现,该样品为纯相  $\text{TiO}_2$ ,且为金红石结构(P42/mnm),没有其他不属于  $\text{TiO}_2$  的杂质衍射峰出现,因此 Eu 离子掺杂含量为 1%的  $\text{TiO}_2$  样品为纯相样品。

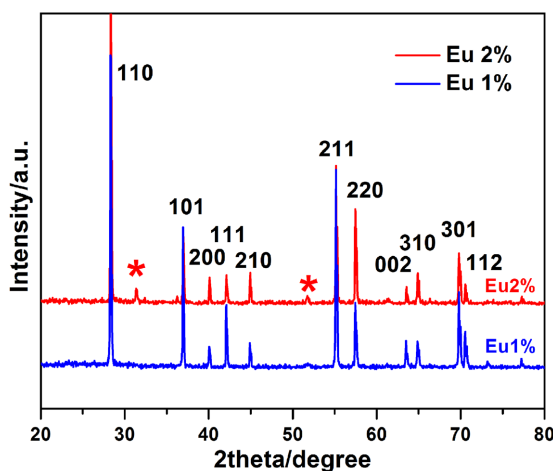


Figure 1. X-ray diffraction patterns of synthesized  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$  samples  
图 1. 制备得到的  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$  X 射线衍射(XRD)图谱

当物质受到光的照射时,物质内部原子会对入射光发生散射,其中非弹性散射是指散射后的波长发生改变的部分,为拉曼散射部分。拉曼散射反映了晶体内部晶格的振动,只有特定的晶格振动模式才能引起拉曼散射信号。可以采用拉曼散射光谱来研究物质内部分子或晶格振动,来研究物质结构整体变化或微观区域结构改变[7] [16]。对样品进行的 Raman 散射光谱表征采用 514 nm Ar 离子激光作为光源激发。由于 Eu 离子掺杂含量为 2%的  $\text{TiO}_2$  样品没有成纯相,所以只对 Eu 离子掺杂含量为 1%的  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$  样品进行拉曼散射结构表征。图 2 为金红石型  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$  样品的 Raman 散射光谱。

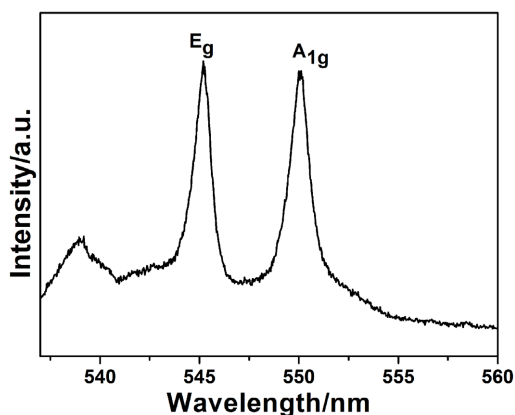


Figure 2. Raman spectra of  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$ : 1% sample at ambient condition  
图 2.  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$ : 1%样品常压下的拉曼散射光谱

金红石型结构  $\text{TiO}_2$  共存在 15 个振动模式;这些模式的不可约表示为:

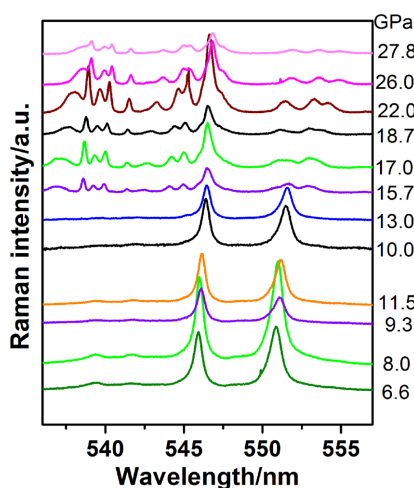
$$1A_{1g} + 1A_{2g} + 1A_{2u} + 1B_{1g} + 1B_{2g} + 1E_g + 3E_u$$

其中  $E_g$ 、 $A_{1g}$  模式是在室温拉曼光谱中较容易观察到振动信号，它们分别对应于拉曼峰为 546 nm 和 550 nm。基于我们测量的数据(图 2)，我们观察到的两个明显的振动模式，位于 546 nm 和 550 nm，对应于文献报道的两个特征峰为  $E_g$  (546 nm)和  $A_{1g}$  (550 nm) [11]。

$TiO_2$  属氧多面体基化合物，对其施加外部压力下可诱使其出现丰富的微结构变化行为，其压力下的微观氧多面体单元的单体行为以及排布形式的变化决定了整体晶格的压力行为变化。由于晶格自身具体微观原子排布特点，在压力下  $TiO_2$  基质晶格未发生结构相变时也可能会出现原子排布或氧多面体的细微变化，常常伴随微结构变化行为出现。这些微结构的变化均影响或导致  $TiO_2$  材料性能出现明显变化，进而影响其实际应用。

$TiO_2$  在常压下存在四种同分异构体，其中四方晶系的金红石和锐钛矿相为两种常见晶型，同样也是人们研究最为广泛的两种结构。对于这两种结构  $TiO_2$  的压力下研究已有报道，这些实验和理论研究表明，压力下  $TiO_2$  还存在多种高压相结构，例如： $\alpha$ - $PbO_2$  相、斜锆石相、 $PbCl_2$  相等结构[16] [17]。对于金红石相  $TiO_2$ ，当压力达到 12 GPa 左右开始向斜锆石相转变，并且在更高压力下完全转变为斜锆石相，该结构能够稳定至 60 GPa。卸压过程中，斜锆石相在压力降到 7 GPa 时转变为  $\alpha$ - $PbO_2$  相，并且保持该结构至常压。对于锐钛矿相  $TiO_2$ ，当压力达到 2~5 GPa 左右时开始向  $\alpha$ - $PbO_2$  相转变，而当压力升高到 12 GPa 左右开始向斜锆石相转变。卸压过程中，斜锆石相同时也在压力降到 7 GPa 左右时转变为  $\alpha$ - $PbO_2$  相结构，并且保持至常压[18] [19] [20]。

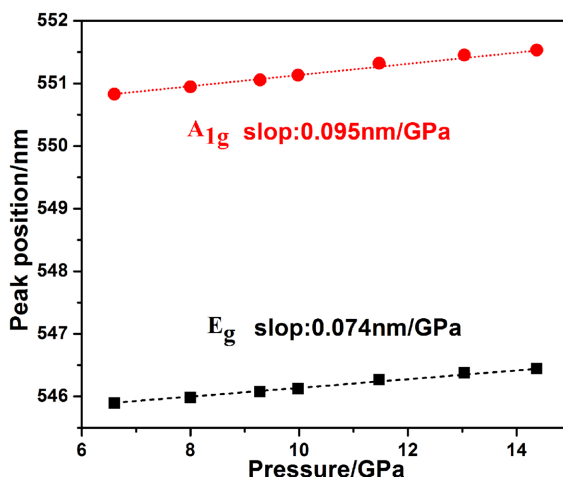
本文中，Eu 离子掺杂  $TiO_2$  的压力下 Raman 散射结构变化研究是利用金刚石对顶砧装置开展的。实验采用的金刚石压砧的砧面大小为 400  $\mu m$ ，封垫材料为 T301 不锈钢，经预压后钻出孔径为 80  $\mu m$  的样品室。 $TiO_2$  样品与压标物质红宝石一起放入样品室，通过红宝石  $R_1$  线在高压下发生的移动来确定压力的大小。实验中采用甲醇和乙醇以 4:1 体积比的混合溶液为传压介质。实验中采用 Ar 离子激光器的 514.5 nm 激光作为激发线。



**Figure 3.** Raman spectra of  $TiO_2/Eu^{3+}$  sample under different pressure  
**图 3.**  $TiO_2/Eu^{3+}$  在不同压力下的 Raman 光谱图

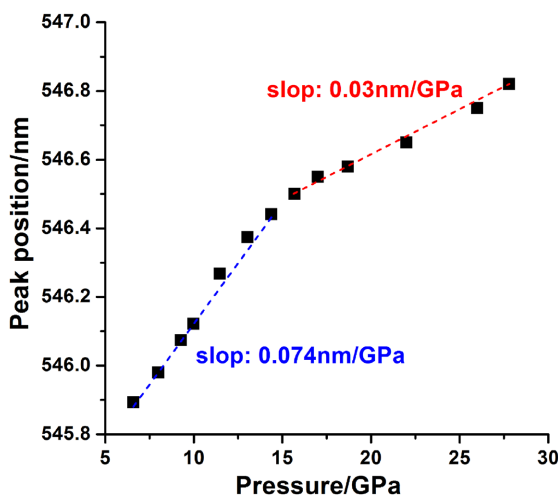
图 3 是  $TiO_2/Eu^{3+}$  在室温下不同压力时的 Raman 散射光谱图(波长为横轴单位)，实验压力由常压到最高压力约为 27.8 GPa。如前面所述，在常压下采用 514 nm 激光激发的  $TiO_2/Eu^{3+}$  Raman 光谱中明显看到  $TiO_2/Eu^{3+}$  金红石结构的  $E_g$  和  $A_{1g}$  Raman 振动模式，分别位于 546 nm 和 550 nm。在压力下， $TiO_2/Eu^{3+}$  金红石结构这两个振动模式随压力的升高出现往波长变大的方向移动，这是由于  $TiO_2/Eu^{3+}$  晶格受压缩导致

的。压力下  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$  晶格受到压缩，原子间距离缩短，相互作用变强，因此键间作用能量增强。



**Figure 4.** The changes of  $E_g$  and  $A_{1g}$  Raman peaks with pressure in low pressure range of  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$   
**图 4.**  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$  样品  $E_g$  和  $A_{1g}$  振动峰位随在低压力区随压力的变化

对  $E_g$  和  $A_{1g}$  两个 Raman 振动模式峰位随压力变化的行为进行拟合，图 4 是  $E_g$  和  $A_{1g}$  振动模式峰位低压力区随压力移动变化图。可以看出，这两个振动模式随压力变化都是线性的，其线性变化系数分别为 0.095 nm/GPa 和 0.074 nm/GPa。在压力到达 15 GPa 之前没有出现突变、拐点等行为。压力下金红石结构 Raman 振动模式的线性变化反映出压力下  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$  压缩没有受到掺杂行为的明显影响，反应了基质晶格的压缩行为。



**Figure 5.** The fitting plot with pressure of 546 nm Raman peak for  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$   
**图 5.**  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$  样品 546 nm 拉曼振动峰随压力的变化拟合图

随着压力继续升高，发现当压力升高 15.7 GPa 时，有不属于  $\text{TiO}_2$  金红石结构的新 Raman 峰出现如图 3，且随着压力升高，金红石结构的  $A_{1g}$  模式逐渐减弱，直至不易分辨。同时  $E_g$  模式振动峰依然存在，并且并未出现类似  $A_{1g}$  振动模式的压力行为，但是无法判断该峰是否仍然属于  $\text{TiO}_2$  金红石结构的  $E_g$  振动峰。为此，对该振动模式随压力峰位变化进行了拟合，图 5 给出了  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$  特征峰 546 nm 峰位置随压力的变化行为，发现金红石结构常压下 546 nm 的  $E_g$  振动峰随压力变化变化率在 15.7 GPa 出现明显变化，

在高于 15~16 GPa 范围直至实验最高压力, 该峰峰位变化未出现再次明显变化, 且按线性规律变化, 高压区域线性变化系数为 0.03 nm/GPa。

以上分析讨论说明, 常压下以金红石结构存在的  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$  在压力下达到 15.7 GPa, 出现了压致结构转变。根据对比文献研究, 以及结合  $\text{TiO}_2$  不同结构的特征 Raman 振动模式, 我们认为常压下  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$  在周围环境压力达到 15.7 GPa 左右时开始发生了由金红石结构到斜锆石结构的压致结构转变。15.7 GPa 观察到的新的 Raman 振动, 546 nm 振动模式压力下峰位变化率的变化, 以及  $A_{1g}$  模式的变弱及消失均是由该  $\text{TiO}_2$  基质晶格的结构转变导致其振动模式的随之改变导致的。同时该相变压力高于文献中报道的 13.4 GPa 的压致结构相变压力[21]。这可能与我们所采用的实验样品有关, 相比文献研究, 本文实验样品对  $\text{TiO}_2$  掺杂了少量的 Eu 离子。尽管 Eu 离子替代 Ti 离子进入晶格, 但是 Eu 离子半径与 Ti 离子半径不同, Eu 离子半径大于 Ti 离子半径, 因此将 Eu 离子掺入其中, 相当于对原  $\text{TiO}_2$  基质晶格进行了原子调制, 掺杂后  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$  晶格行为出现改变是合理的。掺杂后, 由于部分原子的晶格尺寸变大导致压力下晶格的压缩行为相比原晶格压缩行为受阻, 因此出现压致结构转变所需的压力升高。这说明, 在保证掺杂量不影响基质晶格的总体结构等条件下, 掺杂进入少量其他尺寸的离子可以对其基质晶格结构压力稳定范围进行调制。

### 3. 结论

本文采用压力下拉曼散射光谱研究了  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$  材料的结构变化特性。压力下  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$  金红石结构拉曼振动峰随压力往波长变大方向移动。在未发生结构变化的低压力区,  $E_g$  和  $A_{1g}$  两个 Raman 振动模式峰随压力变化系数为 0.095 nm/GPa 和 0.074 nm/GPa。在高压区, 金红石结构的 546 nm 处振动峰峰位随压力的变化行为在 15.7 GPa 出现拐点, 说明  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$  在 15.7 GPa 附近出现了由金红石到斜锆石结构的压致结构转变, 该相变压力高于文献中报道的 13.4 GPa 相变压力。这说明, 在掺杂进入少量其他尺寸的离子可以对其基质晶格结构压力稳定范围进行调制。

### 参考文献

- [1] Chen, X. and Mao, S.S. (2007) Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews*, **107**, 2891-2959. <https://doi.org/10.1021/cr0500535>
- [2] Bavykin, D.V., Friedrich, J.M. and Walsh, F.C. (2006) Protonated Titanates and  $\text{TiO}_2$  Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*, **18**, 2807-2824. <https://doi.org/10.1002/adma.200502696>
- [3] Grimes, C.A. (2007) Synthesis and Application of Highly Ordered Arrays of  $\text{TiO}_2$  Nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, **17**, 1451-1457. <https://doi.org/10.1039/b701168g>
- [4] Swamy, V., Dubrovinsky, L.S., Dubrovinskaia, N.A., Simionovici, A.S., Drakopoulos, M., Dmitriev, V., et al. (2003) Compression Behavior of Nanocrystalline Anatase  $\text{TiO}_2$ . *Solid State Communications*, **125**, 111-115. [https://doi.org/10.1016/s0038-1098\(02\)00601-4](https://doi.org/10.1016/s0038-1098(02)00601-4)
- [5] Wang, Z., Saxena, S.K., Pischedda, V., Liermann, H.P. and Zha, C.S. (2001) X-Ray Diffraction Study on Pressure-Induced Phase Transformations in Nanocrystalline Anatase/Rutile ( $\text{TiO}_2$ ). *Journal of Physics: Condensed Matter*, **13**, 8317-8323. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/36/307>
- [6] Swamy, V., Kuznetsov, A., Dubrovinsky, L.S., Caruso, R.A., Shchukin, D.G. and Muddle, B.C. (2005) Finite-Size and Pressure Effects on the Raman Spectrum of Nanocrystalline Anatase. *Physical Review B*, **71**, Article ID: 184302. <https://doi.org/10.1103/physrevb.71.184302>
- [7] Swamy, V., Kuznetsov, A., Dubrovinsky, L.S., McMillan, P.F., Prakapenka, V.B., Shen, G., et al. (2006) Size-Dependent Pressure-Induced Amorphization in Nanoscale  $\text{TiO}_2$ . *Physical Review Letters*, **96**, Article ID: 135702. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.96.135702>
- [8] Wang, C., Wang, Y. and Gao, C. (2019) Grain Boundary Electrical Characteristics for Rutile  $\text{TiO}_2$  under Pressure. *Acta Physica Sinica*, **68**, Article ID: 206401. <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190630>
- [9] Pischedda, V., Hearne, G.R., Dawe, A.M. and Lowther, J.E. (2006) Ultrastability and Enhanced Stiffness of ~6 nm

- TiO<sub>2</sub> Nanoanatase and Eventual Pressure-Induced Disorder on the Nanometer Scale. *Physical Review Letters*, **96**, Article ID: 035509. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.96.035509>
- [10] Hearne, G.R., Zhao, J., Dawe, A.M., Pischedda, V., Maaza, M., Nieuwoudt, M.K., *et al.* (2004) Effect of Grain Size on Structural Transitions in Anatase TiO<sub>2</sub>: A Raman Spectroscopy Study at High Pressure. *Physical Review B*, **70**, Article ID: 134102. <https://doi.org/10.1103/physrevb.70.134102>
- [11] Wang, Z. and Saxena, S.K. (2001) Raman Spectroscopic Study on Pressure-Induced Amorphization in Nanocrystalline Anatase (TiO<sub>2</sub>). *Solid State Communications*, **118**, 75-78. [https://doi.org/10.1016/s0038-1098\(01\)00046-1](https://doi.org/10.1016/s0038-1098(01)00046-1)
- [12] Lagarec, K. and Desgreniers, S. (1995) Raman Study of Single Crystal Anatase TiO<sub>2</sub> up to 70 GPa. *Solid State Communications*, **94**, 519-524. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(95\)00129-8](https://doi.org/10.1016/0038-1098(95)00129-8)
- [13] Gerward, L. and Staun Olsen, J. (1997) Post-rutile High-Pressure Phases in TiO<sub>2</sub>. *Journal of Applied Crystallography*, **30**, 259-264. <https://doi.org/10.1107/s0021889896011454>
- [14] Machon, D., Le Bail, N., Hermet, P., Cornier, T., Daniele, S. and Vignoli, S. (2018) Pressure-Induced Phase Transitions in TiO<sub>2</sub> Rutile Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C*, **123**, 1948-1953. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10057>
- [15] Hong, M., Dai, L., Li, H., Hu, H., Liu, K., Yang, L., *et al.* (2019) Structural Phase Transition and Metallization of Nanocrystalline Rutile Investigated by High-Pressure Raman Spectroscopy and Electrical Conductivity. *Minerals*, **9**, Article 441. <https://doi.org/10.3390/min9070441>
- [16] Flank, A.M., Lagarde, P., Itié, J.P., Polian, A. and Hearne, G.R. (2008) Pressure-Induced Amorphization and a Possible Polyamorphism Transition in Nanosized TiO<sub>2</sub>: An X-Ray Absorption Spectroscopy Study. *Physical Review B*, **77**, Article ID: 224112. <https://doi.org/10.1103/physrevb.77.224112>
- [17] Dubrovinskaia, N.A., Dubrovinsky, L.S., Ahuja, R., Prokopenko, V.B., Dmitriev, V., Weber, H.P., *et al.* (2001) Experimental and Theoretical Identification of a New High-Pressure TiO<sub>2</sub> polymorph. *Physical Review Letters*, **87**, Article ID: 275501. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.87.275501>
- [18] Armstrong, G., Armstrong, A.R., Canales, J. and Bruce, P.G. (2005) Nanotubes with the TiO<sub>2</sub>-B Structure. *Chemical Communications*, **2005**, 2454-2456. <https://doi.org/10.1039/b501883h>
- [19] Lu, X., Gao, S., Wu, P., Zhang, Z., Zhang, L., Li, X., *et al.* (2023) In Situ High-Pressure Raman Spectroscopic, Single-Crystal X-Ray Diffraction, and FTIR Investigations of Rutile and TiO<sub>2</sub>ii. *Minerals*, **13**, Article 703. <https://doi.org/10.3390/min13050703>
- [20] Shu, Y., Kono, Y., Ohira, I., Li, Q., Hrubiak, R., Park, C., *et al.* (2019) Observation of 9-Fold Coordinated Amorphous TiO<sub>2</sub> at High Pressure. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **11**, 374-379. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b03378>
- [21] Xiao, W.S., Zhang, H., Tan, D.Y., Weng, K.N., Li, Y.C., Luo, C.J. and Xie, H.S. (2007) Raman Characterization of Rutile Phase Transitions under High-Pressure and High-Temperature. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **27**, 1340-1343.