

锌铈混合金属氧化物薄膜电沉积的研究

许胜霞 丁 翻 刘勇沼 张建民*

(郑州大学化学与分子工程学院, 郑州 450001)

摘要: 采用自制四电极体系, 原位测量锌铈混合氧化物薄膜电沉积过程电极/溶液界面 pH 的动态变化。电极/溶液界面的 pH-时间曲线表明, pH 快速上升后达到平衡, 且电沉积过电位越大, 达到平衡 pH 值的时间越短, 平衡 pH 值也越高。X 射线粉末衍射 (XRD) 实验证明薄膜沉积物是由 ZnO 和 CeO₂ 组成。电感耦合等离子体 (ICP) 技术分析了不同电沉积电位、不同电沉积时间下电沉积产物中 Ce(III)/Zn(II) 的物质的量比, 结果表明 Ce(III)/Zn(II) 的物质的量比随着 pH 值的升高而增加。依据 Zn²⁺ 离子和 Ce³⁺ 离子液相和固相中存在形态的热力学数据, 计算了 2 种金属离子的条件溶解度随 pH 的变化曲线。结合实验测试数据和理论计算结果, 讨论了电极表面金属氧化物的电沉积机理, 并阐明了阴极表面混合金属氧化物的组成取决于液-固两相中金属离子存在形态的热力学性质。

关键词: 阴极电沉积; 界面 pH; 氧化锌; 氧化铈

中图分类号: O646 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2012)09-1867-06

Electrochemical Deposition of Mixed Zinc-Cerium Oxide Films

XU Sheng-Xia DING Fan LIU Yong-Zhao ZHANG Jian-Min*

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: With a self-made four-electrode system, the pH changes at the electrode/solution interface were *in-situ* measured during the electrochemical deposition of mixed zinc-cerium oxide films. It could be given from the pH-time curves at the electrode/solution interface that the interfacial pH fast increased at the electro-deposition initial stage, then achieved a balance value. The results indicated that the larger the electrodeposition over-potential was, the less it took to achieve a pH balance value as well as the higher the pH balance value was. The electrodeposition films were composed of ZnO and CeO₂ characterized by X-ray diffraction (XRD) patterns, and the Ce (III)/Zn (II) molar ratio of deposits were determined using inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES). The experimental results showed that the Ce(III)/Zn(II) molar ratio would increase with increasing both the interfacial pH and the electro-deposition time. The conditional solubilities of zinc and cerium ions as a function of pH values were calculated and plotted according to the thermodynamic constants for two metal ion species. Both the experimental data and the theoretical calculation results were used to discuss the reaction mechanism for electro-deposition of mixed cerium-zinc oxides on the cathodic surface and elucidate that the composition of mixed metal oxides would depend on the thermodynamic constants for two metal ion species.

Key words: cathodic electro-deposition; interfacial pH; zinc oxide; cerium oxide

众所周知, ZnO 是一种有较高的直接宽带隙 (3.37 eV), 较大激子结合能 (60 meV)^[1], 并且有许多典

型性能的半导体材料, 如光学性质、物理化学性、压电性、透明导电性, 被广泛的应用到各个领域, 如短

收稿日期: 2011-12-22。收修改稿日期: 2012-03-05。

国家自然科学基金 (No.20873126) 资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhjm@zzu.edu.cn, Tel: 0371-67781539

波长光电器件、化学传感器、压电、透明导体。材料的性质不仅取决于晶体的结构和表面形貌,材料的组成比例也有重要的影响。由于稀土元素具有特殊的 $4f$ 层电子结构,导致稀土元素形成的化合物有许多能量能级、大量的亚稳态,因此当 ZnO 中掺杂或共沉积稀土金属元素及其化合物时,可以有效改变 ZnO 的物理化学性质。所以,近年来稀土掺杂氧化锌的研究吸引了众多研究者。文献报道通过多种技术,如磁控溅射法^[2-3]、热分解法^[4]、喷射热解法^[5-6]、脉冲激光沉积^[7]、有机金属气相沉积(MOCVD)^[8]、浸涂法^[9]、溶胶-凝胶法^[10-12]、沉淀法^[13]、电沉积方法^[14-19]等,已经成功合成了许多非金属元素或金属元素掺杂氧化锌薄膜。其中电沉积方法有其他方法无法比拟的优点,如低温、简便、快速,经济并可以通过改变电化学实验参数(沉积时间、沉积电位,溶液组成等)控制电沉积产物厚度、组成。但是,讨论界面微化学环境 pH 值对制备含量确定的混合金属氧化物的影响尚不多见。Mohamad 小组^[12]研究了溶胶-凝胶法合成氧化锌时静态 pH 值对氧化锌形貌及光学性质的影响。我们课题组在 Zn-Er 氧化膜的电沉积机理研究^[17]时用 IrO_2 微电极测量了电极/溶液界面的 pH 变化。张艳辉^[20]等用电沉积方法研究了不同 pH 对 Cu_2O 的光电薄膜的结构及光电性质的影响。

本文主要讨论了用所设计的四电极体系,现场测量锌铈混合氧化物薄膜电沉积过程电极/溶液界面 pH 的变化情况,用 ICP 技术分析电沉积所得到的薄膜中 2 种金属离子的物质的量比。通过热力学数据研究金属氧化物电化学沉积过程及电沉积机理。本实验关于界面微化学环境的研究工作对制备含量确定的混合金属氧化物薄膜具有指导意义。

1 实验部分

1.1 材料及仪器

硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),分析纯,购买于国药集团化学试剂有限公司;硝酸铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),分析纯,购买于国药集团化学试剂有限公司;硝酸(HNO_3),分析纯,购买于洛阳昊华化学试剂有限公司;硝酸铈铵($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$),分析纯,购买于国药集团化学试剂有限公司;不锈钢网(每平方米 400 目,直径为 1 cm),购买于中瑞金属网业有限公司;辅助电极是 Pt 片 (213 型) 购买于上海罗素科技有限公司;参比电极是饱和甘汞电极(217 型),购买于上海

精密科学仪器有限公司;平面 pH 复合电极(E-901),购买于上海越磁电子科技有限公司;酸度计(pH-211),购买于意大利 HANNA 公司;电化学工作站(CHI660C),购买于上海辰华仪器公司;X Pert Pro X 射线衍射仪($\text{Cu } K\alpha, \lambda=0.154\,056\text{ nm}$),荷兰 Panalytical 公司;电感耦合等离子体(ICP)AES-6000, Thermo scientific 实验装置图如图 1、2 所示,四电极体系,即工作电极是不锈钢网,辅助电极是 Pt 片,参比电极是饱和甘汞电极,测量电极是平面 pH 复合电极。测量电极与工作电极组合后(图 1),与酸度计连接(图 2),原位测量电极/溶液界面的 pH 变化情况。所有实验都是在室温下进行,实验部分没有特殊说明,实验所用电沉积电位都是相对于饱和甘汞参比电极。

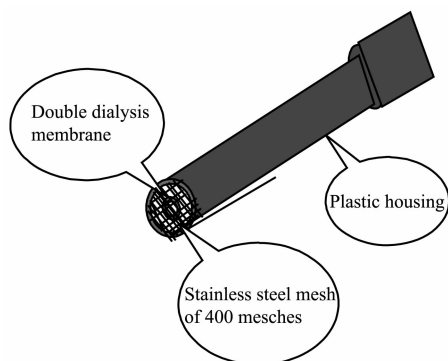


图 1 pH 复合电极与工作电极组装图

Fig.1 Schematic illustration of deposition cell used for surface pH measurements

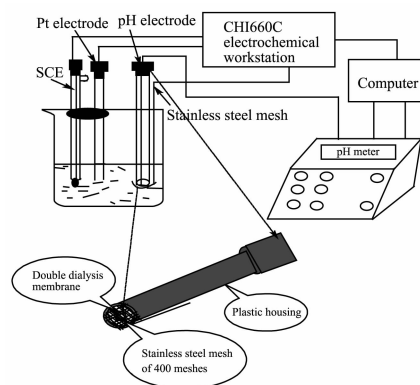


图 2 具有原位 pH 监测功能的电沉积实验装置图

Fig.2 Schematic arrangement of electro-deposition with function of the in-situ pH measurement

1.2 制备和表征

取 100 mL 的由 $0.743\,7\text{ g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $0.108\,6\text{ g Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配成的 $0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 锌、铈混合溶液,用 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸调节到 pH 3.5 进行阴极恒电位电沉积实验。电沉积实验前,不锈钢网进行阴

极化,再在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 中浸泡 10 min 后烘干。电沉积得到的薄膜氧化物反复用去离子水冲洗,室温下干燥 12 h,用 2 mL 浓硝酸溶解电沉积产物配成 100 mL 的溶液待测,分别配制 0.1、1、5、10、25、50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的锌、铈的混合标准溶液进行 ICP 分析。分别用 X 射线衍射仪分析薄膜的晶体结构,电感耦合等离子体(ICP)技术分析薄膜的组成。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 3 是恒电位($E=-1.35 \text{ V}$)电沉积得到的 ZnO/CeO_2 共沉积膜的 X 射线粉末衍射图。从图中可以看出沉积产物是由 ZnO 和 CeO_2 两相组成的混合物氧化物。 ZnO 与标准卡(PDF No.01-089-7102)一致,其中(002)面为主要衍射峰。图 3 中 $28.9^\circ(2\theta)$ 峰对应的是 CeO_2 (PDF No.01-004-0593)(111)面。图 4 是电沉积得到的纯 ZnO 薄膜的 X 射线粉末衍射图,纯 ZnO 薄膜与标准卡(PDF No.01-074-0534)一致,其中(101)面是主要衍射线峰。通过以上分析可知,由于铈离子的加入,氧化锌择优取向的晶面由(101)面变为(002)面。

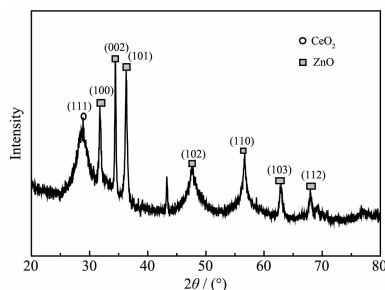


图 3 ZnO/CeO_2 共沉积膜的 X 射线衍射图

Fig.3 XRD pattern of ZnO/CeO_2 co-precipitation film

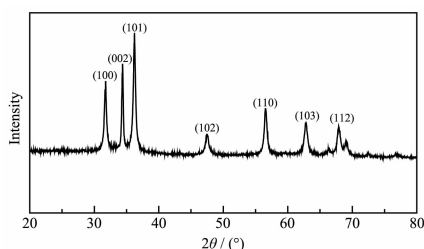


图 4 ZnO 膜的 X 射线衍射图

Fig.4 XRD pattern of ZnO film

2.2 电极/溶液界面 pH 的原位测量

电沉积时间为 1800 s, 不同电沉积电位时电极/溶液界面的 pH-时间曲线,如图 5 所示。从图中可以看出所有的曲线都是快速上升后达到稳定。因

为开始施加电位时只有 OH^- 离子的生成,所以电极/溶液界面的 pH 值急剧上升;当 OH^- 离子达到金属氢氧化物沉积浓度时开始消耗 OH^- 离子,当 OH^- 离子的生成和消耗速率相等时,电极/溶液界面的 pH 值达到动态平衡,所以电沉积过程是 OH^- 离子生成和消耗的竞争过程。随着电沉积过电位越大,还原 NO_3^- 离子生成的 OH^- 离子越多,从图中可以看出在电沉积电位分别为 -1.00 、 -1.15 、 -1.20 、 -1.25 、 -1.30 、 -1.35 、 -1.40 V 时,对应的平衡 pH 值分别为 5.70、6.60、6.83、7.25、8.00、8.47、9.90,因此电沉积过电位越大电极/溶液界面的 pH 越高。

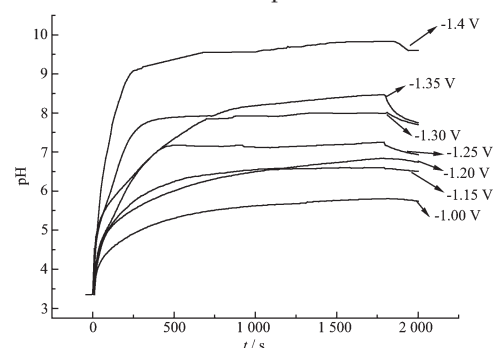


图 5 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ce}(\text{NO}_3)_3$ 混合溶液中的 pH-时间曲线

Fig.5 pH-time curves in $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Zn}(\text{NO}_3)_2$ and $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ce}(\text{NO}_3)_3$ electrolyte

2.3 沉积物含量的分析

2.3.1 电极/溶液界面 pH 对电沉积产物组分的影响

在混合溶液中分别采用 -1.00 、 -1.20 、 -1.25 、 -1.30 、 -1.35 和 -1.40 V 的恒电位进行电化学沉积,电沉积时间为 1800 s,将得到的锌铈混合氧化物进行 ICP 分析,结果如表 1 所示。从表中可知 $\text{Ce(III)}/\text{Zn(II)}$ 的物质的量比,随着 pH 值的升高而增大。电沉积电位为 -1.00 V 时对应的 pH 为 5.70, OH^- 的浓度低,没有达到两种金属氧化物沉积所需浓度,因此没有生成沉积物。电沉积电位分别为 -1.20 V 、 -1.25 V 、 -1.30 V 时对应的 pH 值为 6.83、7.25、8.00, OH^- 的浓度达到了两种金属氧化物的沉积浓度,生成沉积物并且沉积产物中 $\text{Ce(III)}/\text{Zn(II)}$ 的物质的量比分别为 0.28、0.33、0.50, 可知在 pH 6.83~8.00 的范围内,氧化锌的沉积趋势大于氧化铈的沉积趋势。电沉积电位为 -1.35 V 、 -1.40 V 对应的 pH 为 8.47、9.90,电沉积产物中 $\text{Ce(III)}/\text{Zn(II)}$ 的物质的量比分别为 0.79、1.00, 可以看出随着 pH 的增加氧化铈的沉积趋势

表 1 不同 pH 值下 ICP 测量的 Zn(II)和 Ce(III)在固相中的物质的量比

Table 1 Results of ICP analysis for deposited of Zn(II) and Ce(III) molar ratio at different pHs

E / V	-1.00	-1.20	-1.25	-1.30	-1.35	-1.40
pH	5.70	6.83	7.25	8.00	8.47	9.90
Molar ratios of Ce(III)/Zn(II)	—	0.28	0.33	0.50	0.79	1.00

表 2 ICP 测量在不同时间时电沉积产物中 Ce(III)/Zn(II)物质的量比 $E=-1.35 V$ Table 2 ICP measurements of deposited of Zn(II) and Ce(III) molar ratio at different times $E=-1.35 V$

t / s	300	600	900	1 800	3 600
pH	7.68	7.91	8.13	8.47	9.90
Molar ratios of Ce(III)/Zn(II)	0.50	0.60	0.70	0.90	1.00

逐渐增大,最后与氧化锌的沉积趋势一样大。证明了通过改变电极/溶液界面 pH 值可以有效的调节薄膜组成。

2.3.2 电沉积时间对沉积物含量的影响

表 2 是电沉积电位 $-1.35 V$ 时,不同电沉积时间下电沉积产物的 ICP 分析。从表 2 可以看出 Ce(III)/Zn(II)物质的量比随着沉积时间的增加而增大。因为随着电沉积时间变化,界面 pH 逐渐上升,界面微化学环境的变化引起了复合金属氧化物薄膜组成改变,所以再次证明了通过控制电极/溶液界面 pH 值可以有效地调节薄膜组成。

2.4 电沉积的理论分析

分析界面 pH 值与电沉积产物组分之间的相互关系,可以看出界面 pH 对电沉积产物的组成有重要的影响。通过 Zn(II)、Ce(III)各种形态的热力数据(表 3)计算溶液中 ZnO、Ce(OH)₃、CeO₂ 的条件溶解度,更好的了解了电沉积过程中锌、铈氧化物共沉积膜的组成随界面 pH 变化的情况。条件溶解度 S' 是液相中离子各种形态浓度的总和,对于铈(III)-羟基配合物体系,溶液中存在的铈离子形态有 Ce^{3+} 、 $Ce(OH)^{2+}$ 、 $Ce_2(OH)_2^{4+}$ 、 $Ce(OH)_3$ 等 4 种,则:

$$S' = c_{Ce^{3+}}^T = c_{Ce^{3+}}^F + c_{Ce(OH)^{2+}} + 2c_{Ce_2(OH)_2^{4+}} + c_{Ce(OH)_3} = c_{Ce^{3+}}^F + \beta_{[Ce(OH)]^{-2}} c_{Ce^{3+}} c_{OH^-} + 2\beta_{[Ce(OH)_2]^{-4}} c_{Ce^{3+}}^2 c_{OH^-}^2 + \beta_{[Ce(OH)_3]^{-6}} c_{Ce^{3+}}^3 c_{OH^-}^3 \quad (1)$$

$$c_{Ce^{3+}}^F = \frac{K_s}{c_{OH^-}^3} = \frac{K_s}{(K_w)^3} c_{H^+}^3 \quad (2)$$

$$c_{OH^-} = \frac{K_w}{c_{H^+}} \quad (3)$$

$c_{Ce^{3+}}^T$ 表示溶液中可溶性 Ce^{3+} 的总浓度, $c_{Ce^{3+}}^F$ 表示溶液中 Ce^{3+} 的自由浓度, β 是铈配合物的累积稳定常数, K_w 为室温下水的离子积常数, K_s 是金属氧化物或氢氧化物的溶度积常数。

把表 3 给出的铈配合物的热力学数据代入公式(1)、(2)、(3)中可以计算得到溶液中氢氧化铈和氧化铈的条件溶解度随 pH 变化关系,同理,可计算出氧化锌的条件溶解度随 pH 的变化关系,如图 6、7 所示。

施加电位后,溶液中 NO_3^- 在工作电极表面得到电子被还原生成 OH^- 离子,即:

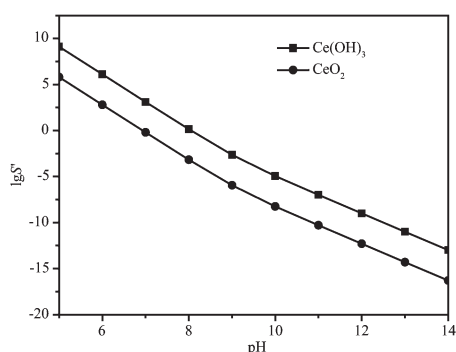
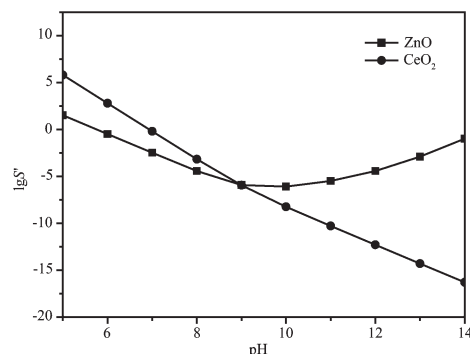
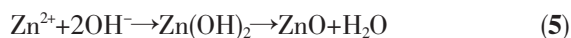


由于 OH^- 离子的生成,促使电极/溶液界面 pH 值局部急剧升高(对应于图 2 pH-时间曲线的初期, pH 值上升阶段),但是 pH 值上升到一定程度,即 OH^- 离子达到金属氢氧化物或金属氧化物沉积所需浓度时,金属离子就与 OH^- 离子结合形成氢氧化物或氧化物附着在工作电极表面即:

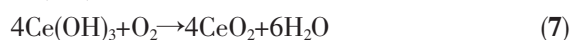
表 3 热力学反应及累计稳定常数

Table 3 Thermodynamic reaction processes and stability constant of the complex

Reaction	$\lg \beta$	Reaction	$\lg \beta$
$Zn^{2+} + OH^- \rightarrow Zn(OH)^+$	5.00	$Ce^{3+} + OH^- \rightarrow Ce(OH)^{2+}$	4.90
$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$	10.20	$2Ce^{3+} + 2OH^- \rightarrow Ce_2(OH)_2^{4+}$	12.40
$Zn^{2+} + 3OH^- \rightarrow Zn(OH)_3^-$	13.90	$Ce^{3+} + 3OH^- \rightarrow Ce(OH)_3$	21.20
$Zn^{2+} + 4OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}$	15.50		
$2Zn^{2+} + OH^- \rightarrow Zn_2(OH)^{3+}$	5.50		
$4Zn^{2+} + 4OH^- \rightarrow Zn_4(OH)_4^{4+}$	27.90		

图6 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 和 CeO_2 的条件溶解度曲线Fig.6 Conditional solubility diagram of $\text{Ce}(\text{OH})_3$ and CeO_2 图7 ZnO 和 CeO_2 的条件溶解度曲线Fig.7 Conditional solubility diagram of ZnO and CeO_2 

$\text{Ce}(\text{OH})_3$ 被氧化为 CeO_2 ^[21-22]



方程(5)、(6)、(7)是金属离子消耗 OH^- 离子的过程,当方程(4)和方程(5)、(6)、(7)化学反应速率相等时,电极/溶液界面的 OH^- 离子就达到动态平衡(与图2 pH-时间曲线的后期, pH 稳定阶段相对应)。

从图6中可以看出,在 pH 6.00~14.00 范围内 CeO_2 的条件溶解度都比 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 的低,所以在基底上最终得到固体 CeO_2 的沉积,计算结果与 XRD 分析结果一致,电沉积产物由 ZnO 和 CeO_2 组成。图7显示,在 pH 在 6.00~8.00 范围内 ZnO 的条件溶解度比 CeO_2 低,也就是 ZnO 沉积的趋势比 CeO_2 的大,印证了实验结果(在 pH 分别为 6.83、7.25、8.00 时对应的 $\text{Ce}(\text{III})/\text{Zn}(\text{II})$ 物质的量比 0.28、0.33、0.50)。在 pH>8.00 后明显看出 CeO_2 沉积的趋势逐渐增大,特别是 pH 9.00 时 CeO_2 的沉积趋势与 ZnO 的沉积趋势一样大,与实验结果一致(当 pH=8.13、8.47、9.90 时,对应的 Ce/Zn 物质的量比 0.70、0.90、1.00)。

3 结 论

采用自制四电极体系原位监测了 $\text{Zn}(\text{II})$ - $\text{Ce}(\text{III})$ 氧化物薄膜电化学沉积过程电极/溶液界面 pH 的动态变化情况。通过电解质溶液界面的 pH-时间曲线,可知通过调节电沉积电位可以有效的控制电极/溶液界面 pH 值。通过 XRD 分析证明阴极电沉积法在不锈钢网上成功制备了 ZnO/CeO_2 的共沉积膜,其中(002)面是主要衍射峰。结合在不同 pH、不同电沉积时间下电沉积产物的 ICP 分析,可知随着电极/溶液界面 pH 值增加 $\text{Ce}(\text{III})/\text{Zn}(\text{II})$ 的物质的量比值也逐渐增大,即随着 pH 的增大, $\text{Ce}(\text{III})$ 的沉积趋势越来越大,较好的验证了热力学理论分析。结合实验测试数据和理论计算结果,可知通过控制电极/溶液界面的 pH 值可以有效地调节电沉积产物组成;讨论了电极表面金属氧化物的电化学沉积机理,并阐明了液-固两相中金属离子存在形态的热力学性质决定了混合金属氧化物的组成。

参考文献:

- [1] LIU Hai-Xia (刘海霞), HUANG Bai-Biao (黄柏标), WANG Ze-Yan (王泽岩), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, *27*(4):752-758
- [2] Lan W, Liu Y P, Zhang M, et al. *J. Mater. Lett.*, **2007**, *61*(11-12):2262-2265
- [3] LIU Li (刘力), GUO Xiu-Zhi (郭秀芝), ZHAO Ting-Ting (赵婷婷). *J. Jilin Univ. (Jilin Daxue Xuebao)*, **2010**, *48*(4):667-671
- [4] Zeng X Y, Yuan J L, Zhang L D. *J. Phys. Chem. C.*, **2008**, *112*:3503-3508
- [5] Soania Z, Derkowsk B, Dalasinski P, et al. *J. Opt. Commun.*, **2006**, *267*:433-439
- [6] ElJouad M, Alaoui L M, Soani Z, et al. *J. Opt. Mater.*, **2009**, *31*:1357-1361
- [7] Duclère J R, Doggett B, Henry M O, et al. *J. Appl. Phys.*, **2007**, *101*:013509(7pages)
- [8] Torres-Huerta A M, Domínguez-Crespo M A, Brachetti-Sibaja S B, et al. *J. Solid State Chem.*, **2010**, *183*:2205-2217
- [9] Ge C Q, Xie C S, Cai S Z. *J. Mater. Sci. Eng. B*, **2007**, *137*:53-58
- [10] de Lima J F, Martins R F, Neri C R. *J. Appl. Surf. Sci.*, **2009**, *255*:9006-9009
- [11] Yang J H, Gao M, Yang L L, et al. *J. Appl. Surf. Sci.*, **2008**, *255*:2646-2650

- [12] Alias S S, Ismail A B, Mohamad A A. *J. Alloys Compd.*, **2010**, **499**:231-237
- [13] LI Fen(李芬), YAN Bo(闫波), SHAO Chun-Hong(邵纯红). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **10** (22):1985-1898
- [14] Li G R, Dawa C R, Lu X H, et al. *J. Langmuir*, **2009**, **25**: 2378-2384
- [15] Li G R, Lu X H, Wen X, et al. *J. Cryst. Growth Des.*, **2008**, **8**:1276-1281
- [16] Li G R, Lu X H, Wang Z L, et al. *J. Electrochim. Acta*, **2010**, **55**:3687-3693
- [17] Zhang J M, Feng X M. *J. Mater. Lett.*, **2008**, **62**:3224-3227
- [18] Goux A, Pauporté T, Lincot D. *J. Electrochim. Acta*, **2007**, **53**:50-58
- [19] WANG Yan-Kun(王艳坤), ZHANG Jian-Min(张建民), LI Heng(李恒). *J. Mater. Rev. (Cailiao Daobao)*, **2010**, **24**(9):91-103
- [20] ZHANG Yan-Hui(张艳辉), HAO Jin-Ling(郝金玲), LIU Xiao-Feng(刘晓峰), et al. *J. Guangzhou Chem. Indu. (Guangzhou Huagong)*, **2011**, **39**(7):41-43
- [21] Hamdi S, Guerfi S, Siab R. *J. Phys. Procedia*, **2009**, **2**:737-743
- [22] Hamlaoui Y, Pedraza F, Remazeilles C. *J. Mater. Chem. Phys.*, **2009**, **113**:650-657