

• 研究简报 •

有机膦酸配合物热分解法制备三维网状形貌的偏磷酸铁

陈 炼^a 章莺鸿^b 周益明^{*a} 谢孔微^a 陈 煜^a
唐亚文^a 陆天虹^a

(^a江苏省新型动力电池重点实验室 南京师范大学化学与材料科学学院 南京 210046)

(^b南京工程高等职业学校地质工程系 南京 211135)

摘要 用三氯化铁和乙二胺四甲叉膦酸(edtmpH₈)为原料合成膦酸铁(Fe^{III}-edtmpH₅)配合物前驱体, 再将该前驱体在空气氛下焙烧即制得偏磷酸铁 Fe(PO₃)₃. 利用电喷雾质谱(ESI/MS)、红外光谱(FT-IR)、热重-差热分析(TG-DTA)测试确定了 Fe^{III}-edtmpH₅ 配合物的组成和可能结构. 对焙烧后产物进行 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)及透射电镜(TEM)测试, 结果表明焙烧产物为具有三维网状形貌的高纯 Fe(PO₃)₃.

关键词 偏磷酸铁; 膦酸盐; 配合物; 热分解

Simple and Rapid Synthesis of Fe(PO₃)₃ with Three-dimensional Networks Morphology by a Novel Thermal Decomposition of Iron Phosphonate

Chen, Lian^a Zhang, Yinghong^b Zhou, Yiming^{*a} Xie, Kongwei^a Chen, Yu^a
Tang, Yawen^a Lu, Tianhong^a

(^a Jiangsu Key Laboratory of New Power Batteries, School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210046)

(^b Department of Geological Engineering, Nanjing Engineering Vocational College, Nanjing 211135)

Abstract The high pure Fe(PO₃)₃ with three-dimensional networks structure was synthesized by a novel thermal decomposition of phosphonate. Briefly, the iron phosphonate (Fe^{III}-edtmpH₅) complex was synthesized by using FeCl₃ and ethylenediamine-tetramethylene phosphonic acid (edtmpH₈) as starting materials. The composition and structure of Fe^{III}-edtmpH₅ complex is characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), electrospray ionization/mass spectrometry (ESI/MS) and thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA). Then, the Fe(PO₃)₃ is obtained by thermal decomposition of Fe^{III}-edtmpH₅ complex in air atmosphere. X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) measurements show that the obtained Fe(PO₃)₃ possesses high purity, good crystallinity and particular three-dimensional networks morphology.

Keywords iron metaphosphate; phosphonate; complex; thermal decomposition

偏磷酸铁[Fe(PO₃)₃]属于过渡金属多磷酸盐^[1~3]. 在 Fe(PO₃)₃ 中, 其基本组成结构单元为 PO₄ 基团和 FeO₆ 基

团, 其中 PO₄ 基团呈四面体结构, 而 FeO₆ 基团具八面体结构, 每个 FeO₆ 基团通过 PO₄ 基团与其周围的其他

* E-mail: zhouyiming@njnu.edu.cn

Received December 31, 2011; accepted April 25, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21005039 and 21073094) and the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions.

国家自然科学基金(Nos. 21005039, 21073094)和江苏高校优势学科建设工程资助项目.

FeO_6 基团相连, 八面体的每个 O 原子均与四面体共享形成三维网状结构^[4~6]. 由于这种结构的特殊性, $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ 在磁性、多相催化、离子交换、光学和核废水处理等领域具有广阔的应用前景^[1,2,7,8].

目前, $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ 的制备方法主要为高温固相法^[9]和微波烧结法等^[10]. 这些方法通常采用价廉的无机含磷化合物做为磷源, 但该类方法制备过程不易控制, 制得的 $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ 的纯度不高. 我们选用具有强配位能力的乙二胺四甲叉膦酸(edtmpH_8)为磷源合成 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ 配合物前驱体, 该配合物经高温热分解后可得三维网状高纯 $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

乙二胺四甲叉膦酸(edtmpH_8 , 图 1)购于山东泰和水处理公司. 其余试剂均为分析纯试剂, 所有溶液均用二次蒸馏水配制.

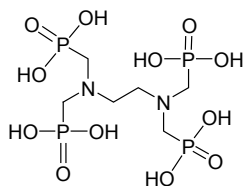


图 1 乙二胺四甲叉二膦酸(edtmpH_8)的结构示意图

Figure 1 Schematic diagram of the structure of ethylenediamine-tetramethylene phosphonic acid (edtmpH_8)

电喷雾质谱(ESI/MS)在 Finnigan LCQTM 测试仪(美国菲尼根公司)上测试. 红外光谱(FT-IR)用 NEXUS 670 型红外测试仪扫描(德国 Bruker 公司)测试. 热重-差热分析(TG-DTA)用 Diamond 型分析仪器(美国 PETKIN-ELMER 公司)测试, 在空气氛围中进行, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. X-射线衍射(XRD)测量用 D/max-rC 型转靶 XRD 仪(日本理学公司)进行. 扫描电子显微镜(SEM)照片用 Hitachi S4800 型扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司)拍摄. 透射电子显微镜(TEM)照片用 Tecnai 2205-TWIN 透射电子显微镜(美国 FEI 公司)拍摄.

1.2 样品的制备

称取 0.6542 g (即 0.0015 mol) edtmpH_8 粉末溶于 10 mL 蒸馏水, 调节溶液 pH 为 2.0, 向上述溶液中滴加 10 mL $0.15\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ FeCl_3 溶液, 持续搅拌 1 h. 用 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节混合物溶液 pH 值为 11 后, 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热搅拌 3 h. 待溶液冷却后, 用 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 调节滤液 pH 值为 2.0, 滤液中析出乳黄色沉淀, 抽滤、洗涤、 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干沉淀得到前驱体, 标记此前驱体为

$\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$. 取适量 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ 配合物样品粉末, 分别在 $280, 350, 550, 750\text{ }^\circ\text{C}$ 下于空气气氛中焙烧 6 h, 洗涤、烘干得到焙烧产物.

2 结果与讨论

2.1 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ 配合物的表征

edtmpH_8 与乙二胺四乙酸(edta)结构相似, 但其对金属离子的配位能力远强于 edta , 因此, edtmpH_8 能与很多金属离子(如 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , La^{3+} , Sm^{3+})形成配合物^[11~21]. 图 2 为 edtmpH_8 和 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ 配合物的 FT-IR 图谱. 表 1 中详细列出了 edtmpH_8 和 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ 配合物的特征吸收峰. 与 edtmpH_8 相比, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ 配合物在 $950\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 和 $400\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 频率范围内膦酸基团的特征吸收峰的峰数量明显减少. 在 edtmpH_8 中, N 原子和 $\text{HO}(\text{O})\text{P}$ 基团间、 $\text{P}=\text{O}$ 上的 O 原子和 $\text{HO}(\text{O})\text{P}$ 基团间会形成大量的分子内和分子间的氢键, 构成三维网状结构. 然而在 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ 配合物中, 因配位使得膦酸基团上的 OH 发生去质子化^[22], 因此氢键会减少, 这导致膦酸基团的特征吸收峰的数量明显减少. 此外, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ 中 $\text{P}=\text{O}$ 和 $\text{P}-\text{OH}$ 的伸缩振动峰都发生了明显的红移, $1470\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 频率范围内的峰合并成一宽峰, 这是由于 Fe^{3+} 与 edtmpH_8 中的 N、膦酸基团上的羟基 O 发生了配位作用^[15,23].

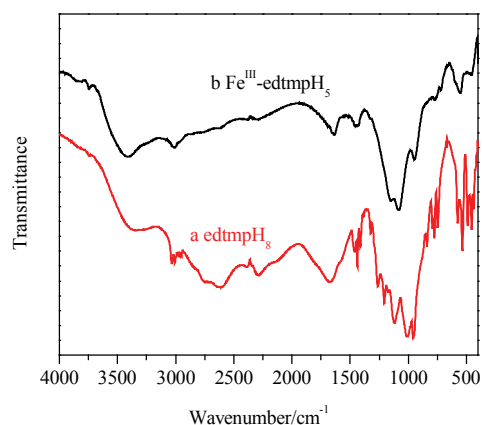


图 2 edtmpH_8 和 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ 的红外光谱图

Figure 2 FT-IR spectra of samples (a) edtmpH_8 and (b) $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ complex

为了进一步确定 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ 的组成及其可能的结构, 我们对样品进行了电喷雾质谱(ESI-MS)测量. 由图 3 可见, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ 样品在质荷比(m/z)为 488.2 处有一碎片峰, 表明 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ 的分子量为 489.2. Fe 原子和 edtmpH_8 分子的相对质量分别为 55.8 和 436.1, 表明 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ 中 Fe 和 edtmpH_8 物质的量比为 1:1. 由

$\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ 的分子量和 FT-IR 图推断 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ 的脱氢结构如图 4 所示: Fe^{3+} 离子占据配离子的中心位置, 与 2 个 N 原子和 4 个原羟基 O 原子发生六配位, 形成具有 5 个五元环的稳定化合物^[24].

表 1 edtmpH₈ 和 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ 配合物的特征吸收峰

Table 1 Characteristic peaks of edtmpH₈ and $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ complex and their assignment

edtmpH ₈ Band maximum/cm ⁻¹	$\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ Band maximum/cm ⁻¹	Assignment
3383	3396	$\nu(\text{O}-\text{H})\text{H}_2\text{O}$
3031, 3005	3005	$\nu(\equiv\text{NH}^+)$
2961, 2944	—	ν_{as} and $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
2618, 2288	2625	$\nu(\text{POH}, \text{OH})$
1668	1636	$\delta(\text{HOH})$
1469, 1432, 1407, 1320	1451	$\delta(\text{CH}_2)$ or $\nu(\text{C}-\text{N})$
1259, 1203, 1116, 1010, 955	1153, 1086	$\nu(\text{P}=\text{O})$ and $\nu(\text{P}-\text{OH})$
837, 794, 776, 744	764, 708	$\nu(\text{C}-\text{P})$
571, 533, 484, 454	559, 460	$\nu(\text{OH}, \text{POH})$

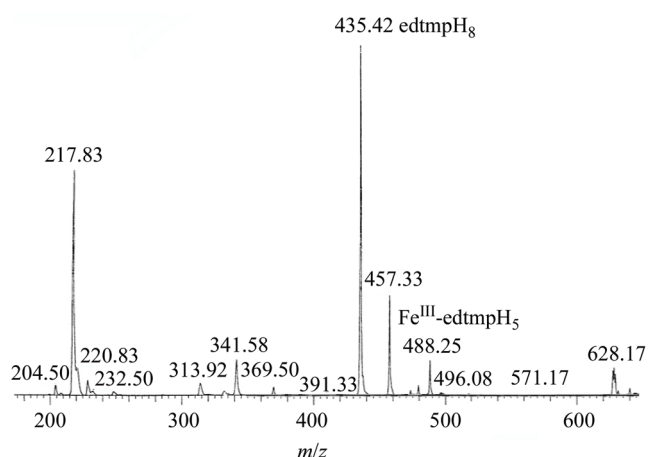


图 3 配合物 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ 的电喷雾质谱图

Figure 3 Electrospray ionization mass spectrum of $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ complex

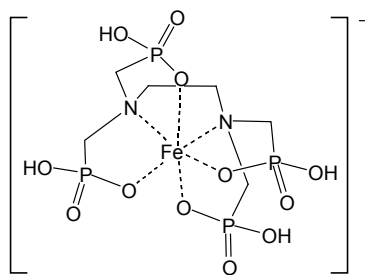


图 4 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ 的脱氢结构

Figure 4 Structure of dehydrogenized $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ complex

图 5 为 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ 配合物在空气气氛下的热重-差热分析(TG-DTA)图。图中可以看出, 在 20~120 °C 为第一个失重过程, 质量的损失约为 11%, TG 曲线有个小平台, 该范围内质量的损失相应于 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ 配合物中 H_2O 的脱去^[25]。在 200 °C 至 550 °C 温度范围内, 质量损失约为 16%。DTA 图中有 4 个小的连续的放热峰, 而 TG 曲线是光滑的斜线, 表明该温度段的失重过程是一个连续过程。该过程对应着配合物中 C—N 键的断裂、P—O 和 P=O 键的断裂与重组等^[7], 这几个过程是相互交叉的、相互影响的, 所以 TG 图中没有明显的台阶。650 °C 处的小的放热峰对应的是多余的一个 P 的失去。680 °C 处 DTA 图中有个小吸热峰, TG 图中呈一平台, 没有质量的变化, 说明该温度对应的是生成物种的一个相变过程。升温到 750 °C 以后样品几乎没有质量的损失, 这表明配合物加热到该温度后生成了较稳定的物质。通过 TG 曲线, 可以计算出生成的稳定物质的质量约为合成的 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ 配合物的质量的 61.5%。

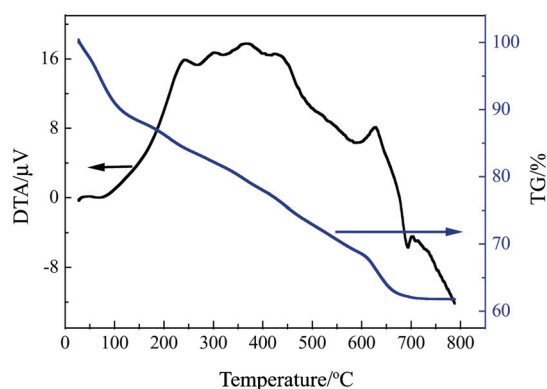


图 5 配合物 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ 在空气气氛中的热重-差热曲线图

Figure 5 TG-DTA curves of $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ complex in air

2.2 偏磷酸铁的表征

结合 TG-DTA 曲线, 我们选择了在空气气氛中不同的温度下对配合物 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ 进行 6 h 焙烧, 焙烧温度分别为 280, 350, 550 和 750 °C。经 280 °C 焙烧制得的样品呈黑色, 表明该温度下 C—C, C—N 键已经发生了断裂, 生成了碳单质。经 350 °C 焙烧制得的样品呈褐色, 经 550 °C 和 750 °C 焙烧制得的样品呈白色。依据在不同温度下焙烧产物的颜色变化, 可以推断该配合物在热解过程中有碳化过程, 且碳化产物(碳单质)可在高温下经空气氧化除尽。为了研究焙烧过程中化学键之间的变化, 我们对不同温度焙烧制得的样品做了红外光谱分析。从图 6 可见, 随着焙烧温度的升高, 1680 cm^{-1} 处的水分子的 HOH 的弯曲振动特征吸收峰的宽峰逐渐消失, 表明水分子被去除。在 280 °C 焙烧后, 1450 cm^{-1} 处 C—H 和 C—N 振动峰消失, 表明 C—H 和 C—N 的断裂。

进一步升高温度, $1200\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 频率范围的 P—O 特征吸收峰发生了明显的变化, 表明焙烧产物中的磷氧结构发生改变. 例如, 在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧后, 在 1080 cm^{-1} 处逐渐形成宽峰, 这对应于生成的 $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ 结构中的 PO_2 和 PO_3 基团. 其中, PO_2 的特征吸收峰为 1020 cm^{-1} , PO_3 的特征吸收峰为 1075 cm^{-1} ; 当温度升高至 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 751 和 707 cm^{-1} 出现新的 P—O 的对称伸缩振动峰; 在 536 , 454 , 506 cm^{-1} 处出现明显的 O—P—O 的弯曲振动峰. 当温度升高至 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 970 cm^{-1} 处的 PO—H 吸收峰消失^[26], 表明焙烧产物中不再含有 OH.

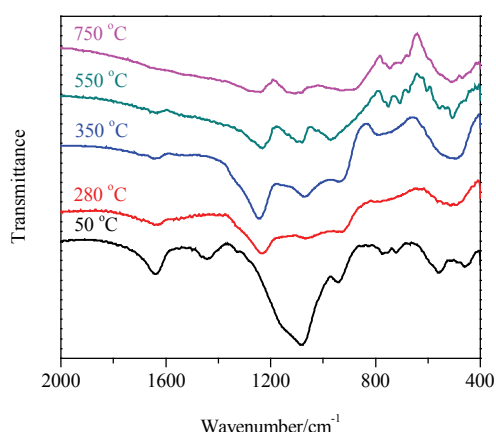


图 6 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ 配合物在不同温度下焙烧后的产物的红外光谱图

Figure 6 FT-IR spectra of decomposition products of $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ at different temperatures

为了确定焙烧后物质的晶形结构, 我们对不同温度下焙烧所得的产物进行 X-射线粉末衍射(XRD)分析测试. 由图 7 可知, 经 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧的物质没有衍射峰, 呈无定形结构; 当焙烧温度为 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 焙烧产

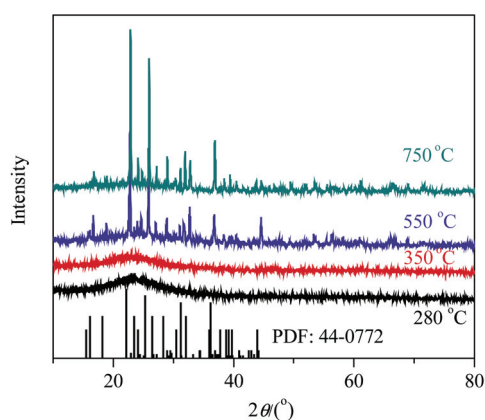


图 7 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ 配合物在不同温度焙烧后的产物的 XRD 图

Figure 7 XRD patterns of decomposition products of $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ at different temperatures

物出现晶形; 当焙烧温度提高到 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 所得焙烧产物的结晶度更好. 通过与标准 XRD 卡片对比, 在 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下所得焙烧产物的全部 XRD 谱线的峰位与峰强均能与单斜型的 $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ (PDF No.44-0772)晶体相一致, 且没有杂质峰, 据此确定配合物 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ 经过 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温焙烧后得到的稳定物种为高纯的单斜型 $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$, 这与 FT-IR 光谱数据一致(即没有 PO—H 基团).

图 8 给出的是 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧制得的 $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ 的 TEM 和 SEM 图. 由 TEM 图可明显看到物质中间有很多的小孔, 这是由于在焙烧的过程中, 生成的 CO_2 , NO_2 气体逃逸离开固体本体形成的. 结合 SEM 图, 也可以看到生成的稳定的 $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ 具有三维网状疏松的结构^[27].

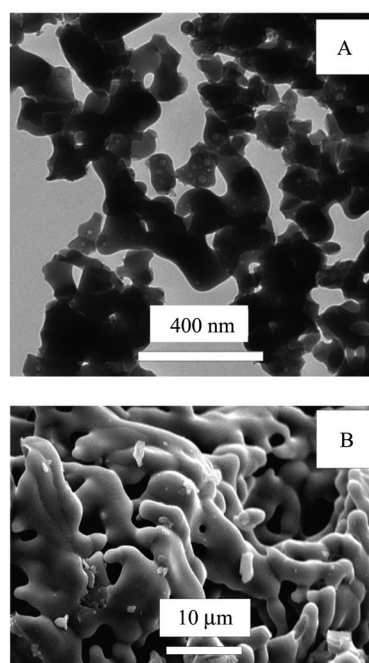


图 8 在 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下焙烧处理 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ 配合物 6 h 后获得的 $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ 样品的照片. (A) TEM, (B) SEM

Figure 8 (A) TEM and (B) SEM images of the obtained $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ via decomposition of $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-edtmpH}_5$ at $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 6 h

3 结论

本文提出了一种合成偏磷酸铁的新方法, 即通过有机膦酸铁高温热分解制备无机物 $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$. 该方法新颖独特, 合成的 $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ 具有很高的纯度且具有特殊的海绵状的三维网状形貌, 这使得其在异相催化领域具有潜在的应用前景.

References

- 1 Haushalter, R. C.; Mundi, L. A. *Chem. Mater.* **1992**, 4, 31.
- 2 Clearfield, A. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 125.

- 3 Rojo, J. M.; Mesa, J. L.; Calvo, R.; Lezama, L.; Olazcuaga, R.; Rojo, T. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1423.
- 4 Van der Meer, H. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1976**, *32*, 2423.
- 5 Middlemiss, N.; Hawthorne, F.; Calvo, C. *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 1673.
- 6 Rojo, J.; Pizarro, J.; Rodriguez-Martinez, L.; Fernandez-Diaz, M.; Fernandez, J. R.; Arriortua, M.; Rojo, T. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 992.
- 7 Melnikov, P.; Guirardi, A.; Secco, M. A. C.; Nogueira de Aguiar, E. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2008**, *94*, 163.
- 8 Rojo, J.; Pizarro, J.; Fernandez, J. R.; Greneche, J.; Arriortua, M.; Fernandez-Diaz, M.; Rojo, T. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1723.
- 9 Rojo, J. M.; Mesa, J. L.; Lezama, L.; Rojo, T. *J. Solid State Chem.* **1999**, *145*, 629.
- 10 Zhou, W. J.; He, W.; Zhang, X. D.; Liu, J. N.; Du, Y.; Yan, S. P.; Tian, X. Y.; Sun, X. N.; Han, X. X.; Yue, Y. Z. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 2073.
- 11 Lesueur, C.; Pfeffer, M.; Fuerhacker, M. *Chemosphere* **2005**, *59*, 685.
- 12 Shen, J.; Jiang, Q.-Y.; Zhong, G.-Q.; Jia, Y.-Q.; Yu, K.-B. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 1588 (in Chinese).
(沈娟, 蒋琪英, 钟国清, 贾玉庆, 郁开北, 化学学报, **2007**, *65*, 1588.)
- 13 Chen, L.-T.; Liu, T.; Chen, J.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 1187 (in Chinese).
(陈丽涛, 刘婷, 陈加藏, 化学学报, **2008**, *66*, 1187.)
- 14 Naito, K.; Matsui, M.; Imai, I. *Harmful Algae* **2005**, *4*, 1021.
- 15 Princz, E.; Szilagyi, I.; Mogyrosi, K.; Labadi, I. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, *69*, 427.
- 16 Nowack, B.; Stone, A. T. *Environ. Chem. Lett.* **2003**, *1*, 24.
- 17 Di Marco, V.; Kilyen, M.; Jakusch, T.; Forgo, P.; Dombi, G.; Kiss, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *12*, 2524.
- 18 Mateescu, C.; Princz, E.; Bouet, G.; Khan, M. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2006**, *181*, 947.
- 19 Kim, H.; Lee, J. Y.; Song, K. S.; Seo, Y. H.; Park, S. Y.; Kim, K. H.; Je, H. D.; Han, S. B.; Jeong, J. H. *Chromatographia* **2010**, *71*, 595.
- 20 Briche, S.; Zambon, D.; Boyer, D.; Chadeyron, G.; Mahiou, R. *Opt. Mater.* **2006**, *28*, 615.
- 21 Zhao, J.-Y.; Zhou, Y.-M.; Wu, Y.-S.; Tang, Y.-W.; Chen, Y.; Lu, T.-H. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 1179 (in Chinese).
(赵佳越, 周益明, 吴云胜, 唐亚文, 陈煜, 陆天虹, 化学学报, **2011**, *69*, 1179.)
- 22 Demadis, K. D.; Barouda, E.; Stavgianoudaki, N.; Zhao, H. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 1250.
- 23 Labadi, I.; Mogyrosi, K.; Princz, E. *J. Eng. Ann. Fac. Eng. Hn.* **2009**, *7*, 1584.
- 24 Liang, Y.; Zhou, Y. M.; Ma, J.; Zhao, J. Y.; Chen, Y.; Tang, Y. W.; Lu, T. H. *Appl. Catal. B-Environ.* **2011**, *103*, 388.
- 25 Pawlak, Z.; Frost, R.; Hargreaves, D. *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* **2009**, *37*, 458.
- 26 Zhang, L. Y.; Ghussn, L.; Schmitt, M. L.; Zanotto, E. D.; Brow, R. K.; Schlesinger, M. E. *J. Non-Cryst. Solids* **2010**, *356*, 2965.
- 27 Jouini, A.; Ferid, M.; Gacon, J. C.; Grosvalet, L.; Thozet, A. *Mater. Res. Bull.* **2003**, *38*, 1613.

(A1112312 Cheng, B.; Fan, Y.)