نانوکامپوزیت کبالت اکسید/ نانولوله ی کربنی چند لایه ترسیب شده بر روی نانولوله های تیتانیم دی اکسید برای کاربردهای ابرخازنی

مسعود فرجی*، سمیه نادری دانشگاه ارومیه، گروه شیمی، ارومیه، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۰/۰۹ تاریخ تصحیح:۹۵/۱۲/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۱/۰۹

چکیدہ

نانوکامپوزیت کبالت اکسید-نانولوله های کربنی چندلایه از طریق آبکاری الکتروشیمیایی بر روی نانو لوله های تیتانیم دی اکسید ترسیب شد. مطالعات مورفولوژی وجود نانوکامپوزیت ترسیب شده با مساحت بالا را تایید کردند. مطالعات خازنی توسط تکنیک های ولتامتری چرخه ای، شارژ/دشارژ و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی انجام گرفت. بررسی های الکتروشیمیایی نانو کامپوزیت ها نشان داد که رفتار خازنی این الکترود در مقایسه با الکترودی که تنها کبالت اکسید بر روی نانو لوله های تیتانیم دی اکسید ترسیب شده است بسیار بهتر تاکید کرد که وجود نانولوله کربنی در نانوکامپوزیت باعث بهبود پارامترهای خازنی چون مقاومت اهمی، مقاومت انتقال بار و عنصر فاز ثابت می شود. کلمات کلیدی: ابرخازن، ترسیب الکتروشیمیایی، نانو لوله های تیتانیم دی اکسید ترسیب شده است بسیار بهتر است.

۱- مقدمه

ابر خازن ها مانند خازن های معمولی، وسایل ذخیره کنندهٔ انرژی الکتریکی هستند با این تفاوت که انرژی الکتریکی زیادی را می توانند در خود ذخیره کنند. در واقع، ابر خازنها حد واسط بین باطری ها و خازن های معمولی هستند چراکه در حد خازن های معمولی توان بالایی دارند و در حد باطری ها انرژی الکتریکی بالایی را در خود ذخیره می کنند و بنابراین می توانند به عنوان یک ابزار مناسب برای مبادلهٔ انرژی الکتریکی در کاربردهایی که توان بالا مورد نیاز است؛ به کار روند[۱،۲]. ابرخازنها براساس مکانیسم ذخیره انرژی به دو دسته بزرگ تقسیم می شوند:

خازن های دو لایه الکتریکی و شبه خازنها. در خازنهای الکتروشیمیایی دو لایه الکتریکی، جدایی بارهای الکتریکی (غیر فارادیک) مختلفالعلامت در فصل مشترک های الکترودهای خازن الکترولیت سبب ذخیرهسازی انرژی می شود. آلوتروپی های کربن مانند گرافیت، گرافن و نانولوله های کربنی رفتار خازنی دولایه الکتریکی دارند [۳ ۴].

^{*.} **نویسنده مسئوول:** استادیار شیمی فیزیک- الکتروشیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

ma.faraji@urmia.ac.ir

شبه خازن ها ذخیره بار بر روی سطح الکترود را با مکانیسم کاملاً متفاوتی انجام می دهند. مکانیسم ذخیره بار در شبه خازن ها مشابه باتری ها است که طی یک فرایند فارادیک انجام می شود و شامل انتقال بار در طول دولایه الکتریکی است. اما برخلاف باتریها که به صورت ایده آل در یک پتانسیل خاص انتقال بار انجام میشود در شبه خازنهای الکتروشیمیایی، بار MnO_2 ، NiO، RuO_2 مانند M_xO_y مانند M_xO_y مانند ، اکسیدهای فلزی M_xO_y مانند M_xO_2 ، Co_3O_4 و همچنین پلیمرهای هادیمانند پلی آنیلین و پلی پیرول رفتار شبه خازنی دارند[۷–۵]. شبه خازن ها به دلیل Co_3O_4 وجود فرایند فارادیکی، ظرفیت بیشتری نسبت به خازن های لایه دوگانه داشته (حدود ۱۰۰برابر) اما به دلیل تغییرات فازی در حین فرایند فارادیک، پایداری شارژ- دشارژ آنها نسبت به خازن های لایه دوگانه کمتر است[۸]. بنابراین با سنتز کامپوزیت های شامل ابرخازنهای لایه دو گانه و شبه خازن ها می توان به ظرفیت بیشتر و پایداری شارژ- دشارژ بالا دست یافت. ظرفیت خازن های لایه دوگانه و همچنین شبه خازن ها به مساحت سطح و تخلخل الکترود بستگی دارد. افزایش مساحت سطح الکترود سبب ذخیره شدن بارهای بیشتری در سطح شده و در نتیجه ظرفیت بیشتر خواهد بود. تخلخل الكترود موجب افزایش سطح تماس الكترولیت با الكترود شده كه در كاهش مقاومت اهمی و همچنین مقاومت انتقال بار در شبه خازن ها موثر است. كاهش مقاومت اهمي نويد افزايش توان در ابرخازن و كاهش مقاومت انتقال بار موجب تسهيل فرایند فارادیک در شبه خازن ها می شود. تخلخل و مساحت بالا وابستگی زیادی به نحوهٔ نشاندن مواد فعال خازنی بر روی بستر و همچنین نوع بستر دارد[۹،۱۰]. محققان به این نتیجه رسیده اند که پس از نشستن مواد فعال ابرخازنی بر روی *بسترهای* متخلخل با مساحت سطح بالا، الکترودهایی ایجاد می شوند که به تبعیت از بستر، مساحت و تخلخل بالایی داشته و رفتار خازنی بسیار مطلوبی در مقایسه با حالت *بستر غیر متخلخل* دارد[۱۲،۱۱]. از میان بسترهای مختلف، بستر نانولوله های تیتانیم دی اکسید ساخته شده به روش آندایزینگ به دلیل تخلخل و مساحت سطح زیاد، ثبات حرارتی، ساختار مناسب، هزینه پایین و همچنین پایداری بالا ترجیح داده می شود[۱۴، ۱۴].

در این کار، ابتدا نانو لوله های تیتانیم دی اکسید از طریق آندایزینگ الکتروشیمیایی تیتانیم سنتز شده و سپس این الکترود به عنوان یک بستر برای پوشش نانوکامپوزیت کبالت اکسید- نانولوله های کربنی چندلایه به کار برده شد. مورفولوژی و آنالیز سطح نانو لوله ها و همچنین پوشش ها با استفاده از میکروسکوب الکترونی و آنالیز عنصری مورد بررسی قرار گرفت. بررسی رفتار خازنی الکترود های سنتز شده با استفاده از تکنیکهای امپدانس الکترو شیمیایی، کرونوپتانسیومتری و ولتامتری چرخه ای مورد مطالعه قرار گرفت.

۳۶

۲-بخش تجربی

T-I- آندایزینگ تیتانیم و ستنز نانو لوله های تیتانیم دی اکسید (TiO2-NTs/Ti)

ابتدا ورقه های تیتانیم (با ضخامت ۱ *mm* ۱) با خلوص ۹۹٪ به ابعاد ۳*cm*×۱ بریده و سمباده شده تا سطح نمونهٔ تیتانیم کاملاً صاف و صیقلی شوند و سپس این نمونه ها به ترتیب با استون، الکل و در نهایت با آب مقطر شسته شده تا سطح الکترود چربی زدایی شده و تمام ناخالصی ها از روی سطح برداشته شوند. به منظور فعال سازی سطح برای فرایند آندایزینگ و زدودن لایههای اکسید احتمالی، نمونه های آماده شده تیتانیم به مدت ۱۰ ثانیه در محلول تیزاب شامل O_3, H_2, HF, HNO_3, H_2 به درصد حجمی ۲۰،۵۰ قرار گرفتند. فرایند آندایزینگ طبق جدول ۱ به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق با ولتاژ ثابت ۲۰ ولت درمحلول گلیسرول و آب با درصد حجمی به ترتیب ۷۵ به ۲۵ و شامل Λ -درصد وزنی $H_4 HF, HNO_3, H_2$ می از محمی کنده و آب با درصد حجمی به ترتیب ۲۵ به ما و شامل کردرصد ایزای در حالی که قطب منفی تامین کننده ولتاژ به عنوان کاتد به صفحه پلاتینی با مساحت ۲۰*cm* متصل گردید، آندایزینگ به منظور ثابت ماندن لایه انتشار و در نهایت ثابت ماندن گرادیان غلظت -7، محلول با سرعت ۳۵۰ به هم رد حالی که قطب منفی تامین کننده ولتاژ به عنوان کاتد به صفحه پلاتینی با مساحت ۲۰ متعل بود. در حین آندایزینگ به منظور ثابت ماندن لایه انتشار و در نهایت ثابت ماندن گرادیان غلظت -7، محلول با سرعت ۳۵۰ به هر رده شد.

ترکیب حمام	ولتاژ V	دمای حمام $\overset{{}_\circ}{C}$	سرعت هم زدن (rpm)	زمان آندایزینگ (ساعت)
(۲۵/۲۵) $V\%$ آب/گلیسرول				
+	۲.	۲۵	۳۵۰	۴
$\cdot/\Delta_{W\%} NH_4F$				

جدول ۱- شرایط آندایزینگ برای سنتز نانو لوله های تیتانیم دی اکسید (TiO₂ - NTs) در محلول گلیسرول

۲-۲- ترسیب الکتروشیمیایی نانو کامپوزیت اکسید کبالت- نانو لوله کربنی چندلایه (Co₃O₄-MWCNT) برای ترسیب الکتروشیمیایی بهتر MWCNT بر روی بستر TiO₂-NTs/Ti، نانولوله های کربنی چند لایه عامل دار گردید. ۵/۰ گرم نانولوله های کربنی را در ml ۲۰ اسید سولفوریک و ml ۲۰ اسید نیتریک مخلوط کرده و بعد از قرار دادن در اولتراسونیک به مدت یک ساعت، در دمای ۱۲۰ درجه سیلسیوس به مدت سه ساعت تحت شرایط رفلاکس قرار دادن در اولتراسونیک به مدت یک ساعت، در دمای ۱۲۰ درجه سیلسیوس به مدت سه ساعت تحت شرایط رفلاکس قرار دادن در اولتراسونیک به مدت یک ساعت، در دمای ۱۲۰ درجه سیلسیوس به مدت سه ساعت تحت شرایط رفلاکس قرار دادن در اولتراسونیک به مدت یک ساعت، در دمای ۱۲۰ درجه سیلسیوس به مدت سه ساعت تحت شرایط رفلاکس قرار نانو کامپوزیت تانولوله های کربنی چند لایه عامل دار شده(TMWCNT) خالص سازی گردید. ترسیب الکتروشیمیایی نانو کامپوزیت TMO2-MWCNT بر روی بستر TiO₂-NTs/Ti به صورت مرحله ای انجام گردید. ابتدا ترسیب MWCNT تحت شرایط گالوانوایستاتیک در یک جریان کاتدی ۳ میلی آمپر به مدت ۶ در در محلول شامل TiO₂-NTS/Ti به مورت مرحله ای انجام گردید. ابتدا ترسیب TiO₂-NTS/Ti و TiO₂-NTs/Ti و TiO₂-NTS/Ti در محلول شامل

NTs/Ti الکترود کار و الکترود پلاتین با ابعاد ۲۰ cm² ۲۰ الکترود کمکی بودند. سپس آبکاری الکتروشیمیایی Co روی سطوح NTs/TiO2-NTs/TiO2-NTs/Ti به صورت گالوانواستاتیکی با دانسیته جریان ۲۰ MWCNT/TiO2-NTs/Ti طبق جدول ۲ به مدت ۱۰ دقیقه صورت گرفت. این مراحل دو بار تکرار شد تا الکترود NTs/TiO2-NTs/TiO2-NTs/TiO2-NTs/Ti سنتز شود. در نهایت، در ابه منور سنتز آبه مدت ۲ ساعت در منطور سنتز ۴۰۰ قرار گرفت. در محکی معال به عنوان ابرخازن ها، این الکترودها به مدت ۲ ساعت در دملی C°

ترکیب حمام آبکاری	غلظت (g l ⁻¹)	شرايط أبكاري
ZnCl ₂	*/**	°C دما
CoCl ₂ . 6(H ₂ O)	٣/٠٠	pH :۵/۵
H_3BO_3	٣/۵٠	I: Zn
		۰ mA cm ⁻² دانسیته جریان
KCl	21/	n• min :زمان آبکاری

جدول۲- حمام أبكاري الكتروشيميايي Co روى سطوح MWCNT/TiO₂-NTs/Ti

۲-۳- مشخصه يابي الكترودها

بررسی موفولوژی و آنالیز عنصری الکترودها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی (SEM) مدل SEM) مدل Autolab PGSTAT302N potentiostat انجام انجام گرفت. بررسی های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه Autolab PGSTAT302N potentiostat انجام گرفت.

۳- بحث و نتیجه کیری

۳-۱- مطالعه مورفولوژی الکترودهای سنتز شده

به منظور مطالعه مورفولوژی نانولوله های TiO2 و نانو کامپوزیت ترسیب شده بر روی آن، تکنیکSEM مورد استفاده قرار گرفت. در شکل ۱-الف، تصاویر SEM مربوط به نانولوله های تیتانیم دی اکسید (TiO2-NTs) سنتز شده از آندایزینگ تیتانیم در محلول گلیسرول آورده شده است. متوسط قطر نانولوله های بدست آمده در محدودهٔ nn -۸۰-۵۰ متوسط ضخامت دیواره ها در محدودهٔ nn -۱۰- ۵ و طول نانوله ها بیشتر از μm ۳می باشد. نانو لوله های سنتز شده به دلیل تخلخل ذاتی ، مکان مناسبی را برای پوشش مواد خازنی فراهم می کنند و موجب می شوند که سطح فعال الکترود اصلاح شده به مراتب زیادتر از سطح ظاهری الکترود باشد و همین امر موجب متقاوت بودن رفتار خازنی الکترود اصلاح شده در مقایسه با الکترودهایی می شوند که درآن پوشش مستقیماً بر روی تیتانیم ایجاد شده است. در شکل ا-ب تصاویر SEM مربوط به TiO₂-NTs بعد از ترسیب الکتروشیمیایی نانولوله های کربنی (MWCNT) آورده شده است. همان طور که از تصاویر مشاهده می شود نانولوله های کربنی سطوح TiO₂-NTs را پوشانده است. شکل ۱-ج و ۱-د نانوکامپوزیت های Co₃O₄- MWCNT ترسیب شده بر روی سطوح TiO₂-NTs را نشان می دهد. همان طور که مشخص است کامپوزیت یکنواختی از Co₃O₄- MWCNT بر روی نانو لوله های تیتانیم دی اکسید ترسیب شده است و MWCNT موجود در ساختار کامپوزیت به دلیل هدایت الکتریکی بالا می تواند کانالهای انتقال الکترون محسوب شود و در نتیجه با کاهش مقاومت انتقال بار کل الکترود، رفتار شبه خازنی را بهبود ببخشد. شکل ۲، آنالیز EDS مربوط به الکترود ID₂-NTs/TiO₂-NTs/TiO₂-NTs را نشان می دهد. مطابق شکل، عناصر تیتانیم، کبالت و کربن تایید کننده نتایج SEM می باشد.



شكل ١- تصاوير SEM مربوط به الكترودهاي TiO2-NTs/Ti (الف)، MWCNT/TiO2-NTs/Ti (ب)و

(ج و د) MWCNT/TiO₂-NTs/Ti



شكل٢- طيف EDX الكترود EDX أسكل٢- طيف

Co3O4- MWCNT/TiO2-NTs/Ti الكترودهاى Co3O4- MWCNT/TiO2-NTs/Ti

مطالعه رفتار خازنی الکترودهای ساخته شده با سیستم سه الکترودی در محلول M NaOH انجام گرفت و الکترود مرجع الکترودهای سنتز شده به عنوان الکترود کار، الکترود پلاتین با ابعاد ۲۰ *cm² دسترود کمکی و Ag/AgCl* الکترود مرجع بودند. مطالعات خازنی نشان می دهد که Co₃O₄ رفتار خازنی مطلوبی داشته و فرایندهای انتقال الکترون زیر منجر به بروز این رفتار شبه خازنی می شود[۱۵].

$\operatorname{Co}_3\operatorname{O}_4 + \operatorname{OH}^- + \operatorname{H}_2\operatorname{O} \notin \operatorname{3CoOOH} + \operatorname{e}^-$ (1)

$$CoOOH + OH^{-} \notin CoO_{2} + H_{2}O + e^{-}$$
(7)



الکترود ذکر شده مربوط به MWCNT موجود در ساختار نانوکامپوزیت می باشد که با ایجاد کانال های انتقال الکترون، مقاومت انتقال کل الکترود را کاهش داده و در نتیجه رفتار شبه خازنی را بهبود می بخشد.

شکل ۳- مقایسه ی ولتاموگرام چرخه ای الکترودهای Co3O4 /TiO2 NTs/Ti و Co3O4/MWCNT/TiO2 NTs/Ti در محلول الکترولیت هیدروکسید پتاسیم ۱مولار و سرعت اسکن ^{۱-}۰ .

 $Co_3O_4-MWCNT/TiO_2 - Co_3O_4/TiO_2-NTs/Ti و Co_3O_4/TiO_2 - Co_3O_4/TiO_2 و Co_3O_4/TiO_2 و Co_3O_4/TiO_2 شكل ۴ منحنیهای شارژ - شکل ۴ منحزی شارژ این ایک میلی آمپر در محلول MNaOH ۱/۰ ۸ ان نشان می دهد. در هر دو الکترود، منحنی های شارژ دشارژ خطی و تقریباً متقارن بوده که این نشان دهندهٔ رفتار خازنی الکترودهای ذکر شده است. ظرفیت ویژهٔ الکترودهای دکر شده است. ظرفیت ویژهٔ الکترودهای دخر شده با استفاده از معادلهٔ ۳ در دانسیته جریان های مختلف محاسبه و نتایج نشان می دهد که ظرفیت ویژه الکترود Co_3O_4/TiO_2-NTs/TiO_2-NTs/Ti دخر شده با استفاده از معادلهٔ ۳ در دانسیته جریان های مختلف محاسبه و نتایج نشان می دهد که ظرفیت ویژه الکترود Co_3O_4/TiO_2-NTs/TiO_2-NTs/Ti دخر شده با استفاده از معادلهٔ ۳ در دانسیته جریان های مختلف محاسبه و نتایج نشان می دهد که ظرفیت ویژه الکترود Co_3O_4/TiO_2-NTs/TiO_2-NTs/TiO_2-NTs/Ti در حالی که ظرفیت ویژه الکترود TS/TiO_2-NTs/TiO_2-NTs/TiO_2-NTs/Ti در - حالی که ظرفیت ویژه الکترود TS/TiO_2-NTs/TiO_2-NTs/TiO_2-NTs/Ti در - مال در حسب <math>L^{-2}$ مال در التر (۱۳۰ و L^{-2} در الحه (۳)، L^{-2} در الته برای الکترود های ساخته شده) ، Δt در الته برای الکترود های ساخته شده) ، Δt در الته برای الکترود های ساخته شده) ، Δt در الته برای الکترود های الکترود های ساخته شده) ، Δt در التر (۲۰۹۰) و L^{-2} طرفیت ویژه (بر حسب L^{-2}).

$$C_{SP} = (I \times \Delta t) / (\Delta V \times A) \tag{(7)}$$



شکل۴- مقایسه ی نمودارهای شارژ – دشارژ الکترودهای Co₃O₄/TiO₂ NTS/Ti و CO₃O₄/MWCNT/ TiO₂ NTS /Ti در محلول mA 0.1 الکترولیت هیدروکسید پتاسیم۱ مولار و جریان ثابت

¹ Nyquist Plots

MWCNT/TiO₂-NTs/Ti، نانولوله های کربنی با هدایت بالایی وجود دارند انتظار می رود که مقاومت اهمی کمتری نسبت به الکترود Co3O4/TiO₂-NTs/Ti داشته باشد که در تطابق با داده های امپدانس است.



شکل ۵- نمودار نایکوئیست امپدانس برای الکترود Co3O4/TiO2 NTs/Ti و CO3O4/ MWCNT/TiO2 NTs/Ti در محلول الکترولیت هیدروکسید پتاسیم۱ مولار و در پتانسیل۰/۳۷

sample	lement	
	$\overline{R}_{s}(\Omega)$.85
	$R_{ct}(\Omega)$.36
Co ₃ O ₄ /MWCNTs/TiO ₂ NTs/Ti	$CPE_1(\Omega^{-1}s)$.00513
lectrode	N_1	.69
	$CPE_2(\Omega^{-1}s)$.134
	n_2	.89
	$R_s(\Omega)$.44
	$R_{ct}(\Omega)$	2.61
Co ₃ O ₄ /TiO ₂ NTs/Ti	CPE_1 (Ω^{-1} s)	.00043
lectrode	n_1	.68
	CPE_2 (Ω^{-1} s)	.034
	n_2	.81

Zview	افزار	ا نرم	دانس ب	امپد	های	داده	شدن	فيت	خروجى	های	یل۳– داده	جدو
-------	-------	-------	--------	------	-----	------	-----	-----	-------	-----	-----------	-----

٤- نتیجه گیری

مطالعه رفتار خازنی الکترودهای NTs/TiO₂-NTs/TiO₂-NTs/TiO نشان داد که نانو لوله های کربنی در بطن نانوکامپوزیت می توانند به عنوان کانال های انتقال الکترون عمل کرده و با کاهش مقاومت انتقال بار موجب افزایش رفتار شبه خازنی الکترودها شوند. ظرفیت ویژه این الکترود ²⁻N۳ mF cm بود که در مقایسه با الکترود -Co₃O₄/TiO NTs/Ti بسیار بهتر است.

٥- تقدير و تشكر

نویسندگان مقاله از حمایتهای مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه ارومیه-گروه شیمی صمیمانه تشکر مینمایند.

٦-مراجع

- [1] M.A. Bavio, G.G. Acosta, T. Kessler, J. Power Sources 245 (2014) 475.
- [2] Y. Jiang, L. Chen, H. Zhang, Q. Zhang, W. Chen, J. Zhu, D. Song, Chem. Eng. J. 292 (2016) 1.
- [3]Y. Yang, Y. Hao, J. Yuan, L. Niu, F. Xia, Carbon 78 (2014) 279.
- [4] X. Cui, R. Lv, R.U. Rehman Sagar, C. Liu, Z. Zhang, Electrochim. Acta 169 (2015) 342.
- [5] J. Li, H. Xie, Y. Li, J. Liu, Z. Li, J. Power Sources 196 (2011) 10775.
- [6] A.I. Inamdara, Y-S. Kima, S.M. Pawarb, J.H. Kimb, H. Ima, H. Kim, J. Power Sources **196** (2011) 2393.
- [7] T. Cottineau, M. Toupin, T. delahaye, T. Brousse, D. Belanger, Appl. Phys. A 82 (2006) 599.
- [8] Z. Gao, F. Wang, J. Chang, D. Wu, X. Wang, X. Wang, F. Xu, S. Gao, K. Jiang, Electrochim Acta **133** (2014) 325.
- [9] T.C. Girija, M.V. Sangaranarayanan, J. Power Sources 156(2006) 705.

[10] S.R. Sivakumar, W.J. Kima, J.A. Choi, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, D.W Kim, J. Power Sources **171** (2007) 1062.

- [11] D.P. Dubal, V.J. Fulari, C.D. Lokhande, Micropor. Mesopor. Mat. 151 (2012) 511.
- [12] G.X. Pana, X. Xia, F. Cao, P.S. Tang, H.F. Chen, Electrochim. Acta 63 (2012) 335.
- [13] F.Gobal, M. Faraji, J. Electroanal. Chem. 691 (2013) 51.
- [14] F.Gobal, M. Faraji, Appl. Phys. A 117 (2014) 2087.
- [15] Y.Q. Zhang, X.H. Xia, J. Kang, J.P. Tu, Chin. Sci. Bull. 57 (2012) 32.
- [16] Y. Gao, S. Chen, D. Cao, G. Wang, J. Yin, J. Power Sources 195 (2010) 1757.
- [17] Y. Liu, G. Yuan, Z. Jiang, Z. Yao, M. Yue, Ionics 21 (2015) 801.
- [18] X. Chen, X. Chen, F. Zhang, Z. Yang, S. Huang, J. Power Sources 243 (2013) 555.
- [19] Y. Wei, H. Liu, Y. Jin, K. Cai, H. Li, Y. Liu, Z. Kang, Q. Zhang, New J. Chem. **37** (2013) 886.