

전기화학적으로 석출된 망간 산화물이 산소 환원 반응에 미치는 영향

박성호 · 신현수[†] · 김정식[†] · 박수길^{*}

충북대학교 공업화학과, [†]R&D 센터, (주)테크윈

(2010년 4월 6일 접수: 2010년 4월 12일 채택)

The Manganese Oxide which has Modified Electrochemically Affects in Oxygen Reduction Reaction

Sung-Ho Park, Hyun-Soo Shin[†], Jeong-Sik Kim[†], and Soo-Gil Park^{*}

Dept. of Industrial Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

[†]R&D Center, Techwin Co., Ltd 66-26, Songjeong-Dong, Heungduk-Gu, Cheongju 361-296, Korea

(Received April 6, 2010 : Accepted April 12, 2010)

초 록

본 연구는 KOH 전해질에서 전기화학적으로 석출된 망간 산화물이 산소 환원 반응에 미치는 전기화학적 촉매 역할에 대해 고찰하였다. 나노 사이즈 망간 산화물들은 Glassy carbon(GC), Gold(Au) 그리고 Titanium(Ti)로 이루어진 전극에 전해방식으로 석출시켰으며, 각 전극 표면에 나노 사이즈로 균일하게 분포되어 있는 것이 SEM 관찰을 통해서 확인되었다. 망간산화물의 한 종류인 γ -MnOOH는 산소 환원반응에 수반되는 4-electron 반응에서 촉매 역할을 하는 것을 확인하였다. 망간산화물이 전기화학적으로 석출된 전극들은 전해석출을 하지 않은 전극들에 비해서 양극 전위가 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.

Abstract : This study is concerned the electrocatalytic generation of oxygen gas at electrochemically deposited manganese oxide electrode in KOH solution. Manganese oxide nanoparticles electrodeposited onto relatively substrate, e.g glassy carbon, Au, Ti electrode. MnOx is electrodeposited in nanorod structure which cover the overall surface of the substrate. The γ -MnOOH that is kind of manganese oxide species plays a significant role as a catalytic mediator, which promote 4-electron reduction process. Modified electrodes with electrodeposited manganese oxide structures resulted in significant decrease in the anodic polarization compared with the unmodified electrodes in alkaline media.

Keywords : Manganese oxides, Oxygen reduction, Electrodeposit

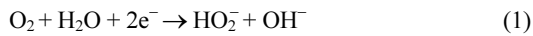
1. 서 론

연료전지나 KOH, NaOH와 같은 염기성 용액을 전해질로 쓰는 전기화학전지의 양극/음극 반응에 있어서 귀금속을 촉매로 사용하지 않는 것에 대한 연구가 계속되어

왔다.¹⁾ 백금, 혹은 백금을 기반으로 한 합금들 즉 귀금속 촉매들은 이러한 반응을 통해 산소를 환원시키는 것에 있어서 아주 뛰어난 촉매특성을 나타낸다.²⁾ 따라서 최근의 연구에서는 이러한 값비싼 금속을 촉매로 쓰기보다는 비용적인 측면과 친 환경적 특성을 지니면서 좋은 전기 화학적 특성을 지닌 물질에 대한 연구가 대두되고 있다.^{2,3)} 많은 연구 보고서에 따르면 금속 산화물이 산소환원반응

*E-mail: sgpark@cbnu.ac.kr

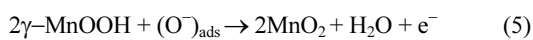
(Oxygen Reduction Reaction, ORR)에 좋은 촉매특성을 나타낸다고 보고되고 있다.⁵⁻⁷⁾ 이러한 금속 산화물 중에서 많이 사용되는 물질로 Ni 산화물과 Co 산화물 같은 물질들이 있었으나 최근에는 Mn 산화물에 대한 연구가 가장 활발하게 이루어지고 있다.⁴⁾ 이러한 망간산화물(MnO_x) 들은 자연 상태에서 α, β, γ, δ 등의 다양한 형태로 존재하며 각각 다른 특성과 구조를 지니며, 최근엔 LiMnO₂/Zn/MnO₂ 등, 배터리의 전극 물질로서 광범위 하게 쓰이고 있다.⁵⁾ 자연 상태가 아닌 MnO_x의 합성하는 방법에는 수열합성법(hydrothermal), 전기화학적 석출(electrochemical deposition) 방법 두 가지가 주를 이루고 있는데 후자의 방법이 전극 전처리 공정을 줄이면서 도포하기에도 쉽고, 합성시 입자 사이즈를 조절하기에도 용이하고 더 좋은 특성을 나타낸다고 알려져 있으며, 이렇게 만들어진 다양한 망간 산화물 중에서도 상의 전기화학적 특성이 다른 세 가지 상에 비해서 우수하다고 알려져 있다.^{6,7)} 알칼리성의 전해질에서 MnO₂의 ORR 활성도는 그들 표면에 존재하는 H 원자와 OH⁻ 그룹의 존재에 기인한다고 볼 수 있다.^{7,8)} 많은 망간 산화물의 복잡한 화학적 특성을 때문에 아직도 ORR 반응의 메커니즘에 불확실한 부분이 존재한다고 볼 수 있다. 그러나 알칼리 전해질에서 MnO_x의 ORR 메커니즘은 식 (1), (2), (3)에서 표현하듯이 부분적으로 2전자의 환원을 통해서 O₂가 과산화 수소이온(HO₂⁻)으로 대체 되는 것을 볼 수 있다.⁹⁾



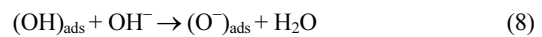
MnO_x는 반응 (1)에서 나타나는 O₂와 OH⁻를 HO₂⁻의 불균형한 반응으로 이끄는 데 좋은 특성을 나타낸다. 산소 환원의 전체 반응은 아래의 식에서 볼 수 있듯이 4-electron 반응으로 볼 수 있다.



이렇게 나타나는 4-electron 반응은 과산화물을 중간 매개체로 하는 2-electron 환원 반응과 경쟁관계에 있다고 말할 수 있다.⁹⁾ 2-electron에서 발생하는 과산화 수소 이온들은 촉매의 부식을 일으키게 되는데 촉매들의 구조 또는 그들의 분해를 막는 점에서 다른 금속 산화물 보다 망간 산화물은 좋은 물질로 각광받을 수 있다.¹⁰⁾ 위에서 언급한 MnO_x의 첫 번째 전기화학적 단계 MnO₂와 MnOOH 간에 일어나는 전자 이동 과정으로 볼 수 있다.¹¹⁾



이렇게 전극표면에 형성된 MnO₂와 MnOOH 사이에서 일어나는 가역적인 반응에 의해서 앞선 (1)의 식에서 발생한 HO₂⁻ 이온보다 OH⁻ 로부터 반응의 중간체인 (OH)_{ads}의 생성을 아래와 같이 촉진시킨다. MnO₂에 비하여 MnOOH는 결정성이 더 낮은데, 이러한 비결정성의 증가로 인해 더 많은 활성 면을 제공할 수 있고, 이것은 전해질 상에서 MnOOH 상이 촉매활성을 나타내기에 좋다고 볼 수 있다. 즉 격자 결정성의 저하에 따른 비결정성의 증가와 이에 따른 비표면적의 증가는 촉매의 활성에 중요하다고 말할 수 있다.



결과적으로 이러한 표면반응을 통해서



두 개의 (O)_{ads}이 결합하여 산소가 발생한다고 볼 수 있다.¹²⁾ 본 연구에서는 이러한 망간이 전기화학적으로 석출되었을 때의 반응경로^{13,14)}로 미루어 GC, Au, Ti 전극을 사용하여 각각의 전극 표면에 망간 산화물을 전해석출하여 전기화학적 반응의 촉매 역할에 대해 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 전극의 전처리

작업 전극으로 사용된 GC(glassy carbon, d=2.0 mm)와, Au전극(d=1.0 mm)은 알루미늄 산화물 파우더(<micron, 99.7%, Aldrich)사용해 연마 과정을 거친 뒤 증류수에 담가 약 10분간 초음파 처리를 실시한다. 2×2 사이즈 Ti 전극은 염산(Hydrochloric acid, 35.0~37.0%, Samchun chemicals)을 사용하여 60°C에서 한 시간 동안 표면 처리를 실시하고 증류수에서 세척 후 50°C에서 10분간 건조하였다.

2.2. 전극의 코팅

전처리된 전극의 산화환원 특성을 알아보기 위해서 상대전극은 Pt, 기준전극은 Ag/AgCl/sat.KCl, 작업 전극은 전처리된 GC, Au, Ti 전극들을 사용하여 반전지(half-cell)를 구성하였으며 전해질은 0.5 M의 황산을 사용하였다.

Au와 GC전극은 -0.2~1.5 V 범위에서 100 mVs⁻¹의 속도로 순환전류곡선(cyclic voltamogram)을 측정하였으며, Ti 전극은 0~1.6 V의 범위에서 25 mV/s 주사하여 산화환원 특성을 살펴보았다.

각 전극의 산화 환원 특성을 확인한 후에 산화 환원이 일어나지 않는 범위를 결정하고 일정한 전위를 주기적으로 가해줌으로써 표면에 망간산화물을 형성시켰다. 전해

석출에 사용한 용액은 0.1 M Na_2SO_4 (99% DC Chemical Co.)와 0.1 M $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99+%, Aldrich)를 혼합하여 제조하였다. GC와 Au 전극은 0~0.5 V의 범위에서 20 mVs^{-1} 의 주사 속도로 횡수를 달리하여 전해석출하였고, Ti전극은 0~0.5 V의 범위에서 25 mVs^{-1} 의 속도로 전해석출하였다.

2.3. 분석 방법

전기화학적으로 도포된 망간산화물의 형상과 전극표면에서의 분포상태 관찰을 위해서 SEM(ULTRA 55, Carl ZEISS) 관찰을 실시하였다. 또한 망간산화물이 전해석출된 각 전극의 전기화학적 평가를 위하여 Cyclic voltammetry 측정과 Linear sweep voltammetry(LSV, IVIUMSTAT, HS Technologies) 측정을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

표면면마와 산세척을 실시한 Au 전극과 망간산화물이 전해석출된 Au 전극의 전기화학적 특성을 분석하기 위해서 0.5 M의 황산에서 측정된 cyclic voltamogram들을 Fig. 1에 나타내었다. 실선으로 나타낸 결과는 Au 전극으로부터 얻어진 결과이고 다른 두 점선으로 나타낸 결과들은 Au 전극에 망간산화물을 5회 전해석출시킨 결과와 25회 전해석출시킨 전극들을 0.5 M 황산 수용액에서 cyclic voltamogram을 측정된 결과이다. 900 mV 부근에서 나타난 캐소딕 피크 전류는 Au 전극과 망간산화물이 전해석출된 전극들에서 모두 동일한 결과를 보여 주고 있다. 하지만 확대된 영역을 통해서 보았을 경우, 망간산화물이 전해석출됨에 따라 캐소딕 피크의 전류값이 점점 줄어드는 것을 관찰 할 수 있었다. 이 결과로부터 망간산화물의 Au 전극 표면 석출이 캐소딕 반응에는 영향을 주지 않는 것이 확인되었다. 한편 애노딕 피크들로부터 25회 전해석출시킨 전극의 환원전류가 증가한

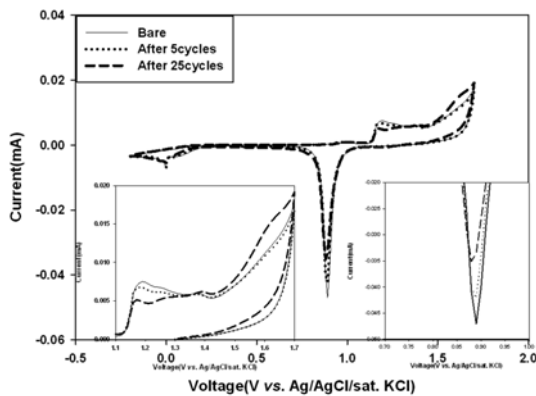


Fig. 1. Cyclic voltammetry of Au electrode.

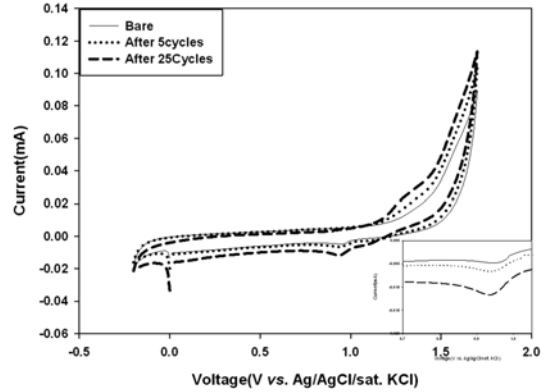


Fig. 2. Cyclic voltammetry of GC electrode.

결과들이 나타나고 있으며 이러한 결과에 대한 설명은 나노사이즈의 망간산화물이 Au 전극의 표면에 형성되는 영향으로 나타나는 것으로 M. S. El-Deab들의 연구결과에서 설명되고 있다.⁵⁾

앞선 Au 전극과 동일한 방법으로 표면처리를 한 GC전극과 망간산화물이 전해석출된 GC의 전기화학적 특성을 분석한 cyclic voltamogram을 Fig. 2에 나타내었다. Au의 cyclic voltamogram과 유사하게 전체적으로 어노딕, 캐소딕 피크의 전류값이 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며, 표면에 망간산화물을 전해석출 시키지 않은 GC 전극에서 950 mV 부근에서 가지고 있었던 캐소딕 피크의 세기가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 어노딕 피크의 1.13 V 부근에서부터 어노딕 피크의 전류값이 전해석출시키지 않은 GC전극과 비교하여 보았을 때, 전류값이 높게 나타난다는 것을 확인할 수 있었다. 두 개의 cyclic voltamogram을 통해서 망간 산화물이 두 전극 표면에서 산화 환원 반응의 촉매역할을 하고 있다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 석출된 망간산화물의 질량이 전극의 산화 환원 특성에 영향을 미친다는 것을 석출시킨 사이클 횟수를 통해서 확인할 수 있었다. 전해석출에 사용한 용액은 0.1 M Na_2SO_4 와 0.1 M $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 이 혼합된 저 농도의 용액이기 때문에 실험 조건에서 제시된 20 mVs^{-1} 의 속도로 전위를 인가하였을 경우 전극 표면에 석출된 망간산화물의 양이 적을뿐더러 전극 표면에 고르게 분포되지 않았을 것으로 사료된다. 이것은 GC cyclic voltamogram 상의 확대된 영역을 통해서 관찰하면, 1.2~1.5 V 범위의 동일한 전위에서 25cycle 전해석출 후에 나타나는 전류값이 5cycle 전해석출한 전극의 전류값과 비교해 보았을 때, 전류값이 증가한 것을 확인할 수 있다. 이것은 5cycle을 전해석출 하였을 경우보다, 전극 표면에 망간산화물 석출량과 분포면적이 증가하였다고 생각해 볼 수 있다. 그리고 이러한 결과는 망간산화물이

전극의 표면과 전해질 계면에서 전하 이동을 더 용이하게 하였다고 볼 수 있다.

앞선 GC와 Au전극의 cyclic voltamogram을 통해서 두 전극의 산화 환원 반응의 특성을 확인하였다. 그리고 망간산화물이 전해석출 되지 않은 Au전극과 표면에 전해석출을 시킨 Au전극의 ORR 반응을 확인하기 위해서 0.5M의 KOH전해질을 사용하여 linear scan voltamogram (LSV)을 측정하였고, 이를 Fig. 3에 나타내었다. 표면에 망간산화물을 전해석출 시키지 않은 Au 전극은 약 1.3 V 부근에서 ORR이 시작되었고, 망간산화물 전해석출한 Au 전극은 800 mV 부분에서 반응이 시작되는 것을 확인하였다. 이러한 현상은 다음과 같이 생각해 볼 수 있다. 망간산화물을 전해석출 시키지 않은 Au 전극에서는 전극과 그 표면에서 환원되는 산소 분자들이 평형하게 즉, Au 전극의 표면을 따라서 나란하게 흡착되어 전극과 전해질 계면의 전자이동이 이루어지려는 경향이 있다. 그러나 Au 표면을 따라서 나노사이즈의 망간산화물이 전해석출 되어 분포하고 있을 경우에는 30-60 μm사이즈를 가지는 산소분자들이 표면을 따라서 나란하게 흡착하여 전자를 받기가 쉽지 않다. 전극 표면을 따라서 넓은 분포로 균일하게 석출되어 있는 나노사이즈의 망간 산화물이 흡착을 저해하는 요소로 작용하기 때문이다. 예를 들어 같은 사이즈의 전극 표면에 같은 수의 산소 분자가 존재한다고 가정하였을 경우, 망간산화물이 전해석출되지 않은 Au 전극 표면에서는 산소분자의 두 면이 나란하게 흡착되지만, 나노 사이즈의 망간 산화물이 코팅된 전극 표면에서는 나란하게 흡착할 수 있는 부분과 망간 입자들 때문에 나란하지는 못하지만 분자의 한쪽 부분이 망간과 전극의 표면에 흡착하여 환원이 이루어지는 구조를 만들어 내기 때문이다. 전해석출되지 않은 Au 전극표면에서는 산소분자가 표면을 따라 나란하게 흡착되어지기 때문에 동일한 개수의 산소 분자가 흡착시 active site가 적은 반면 망간산화물이 코팅된 전극표면에서는 나란하게 흡착도 일

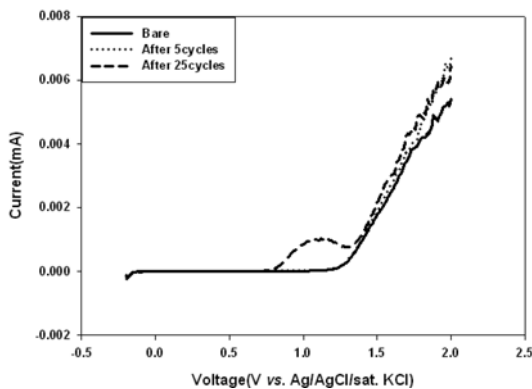


Fig. 3. Linear sweep voltammetry of Au electrode.

어나지만 나노사이즈의 망간 산화물로 인해 비대칭적으로 흡착되는 산소 분자가 증가한다는 것이다. 이러한 결과로 인해 같은 전류량이 인가되었을 경우 더 많은 산소 분자를 환원시키기에 유리하다고 볼 수 있는 것이다.

Fig. 4에는 앞선 Au와 동일한 방법으로 표면에 망간산화물을 전해석출 시킨 GC의 linear scan voltamogram을 나타내었다. Au 전극과 유사하게 ORR이 일어나는 양극 전위가 0.5 V 가량 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 ORR 시작점으로 본 0.7V 부근을 넘어선 뒤 약 1.3 V 지점에서의 전류값을 비교하였을 때, 오히려 망간산화물을 전해석출 시킨 GC가 전해석출 시키지 않은 전극에 비하여 전류값이 낮게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 망간산화물을 통해서 ORR의 양극전위를 낮추는 효과를 얻을 수는 있으나, 전극 표면에 형성된 기포가 빠르게 제거 되지 못해서 전극과 전해질 간의 전자 이동에 저항으로 작용하여 발생한 결과로 생각할 수 있다.

망간산화물이 전해석출된 Ti의 ORR 반응을 관찰하기 위해서 앞선 두 Au, GC, 전극과 동일한 조건에서 linear scan voltammetry를 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 망간산화물이 전해석출된 Ti 전극의 ORR은 0.8 V 부근에서

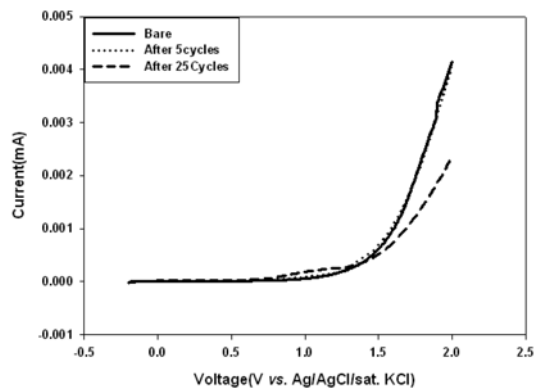


Fig. 4. Linear sweep voltammetry of GC electrode.

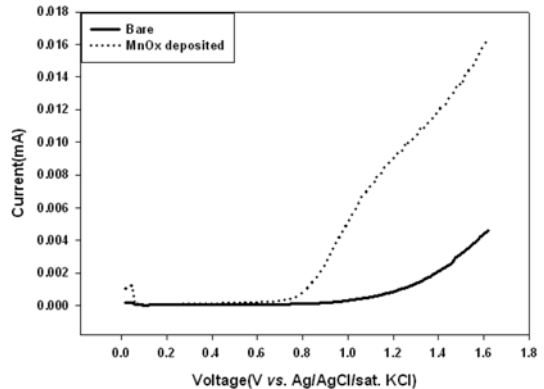
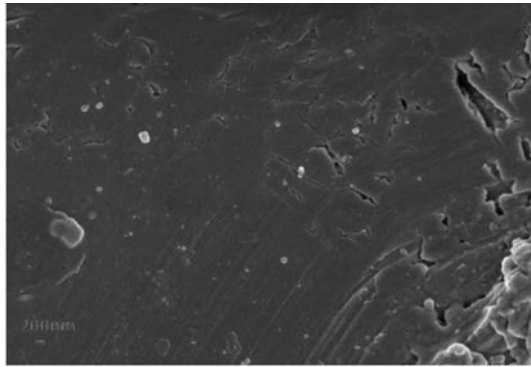


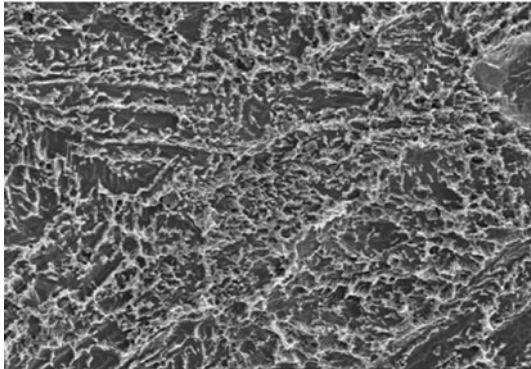
Fig. 5. Linear sweep voltammetry of Ti, MnOx/Ti electrode.

확인할 수 있었고, 전해석출되지 않은 Ti 전극은 1.2 V 부근에서 반응이 나타나 0.4 V 가량 양극전위가 낮아지는 것을 확인하였다.

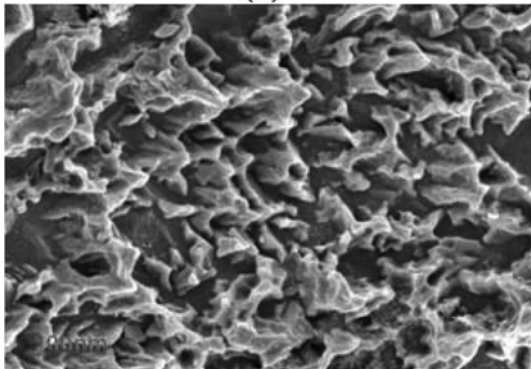
전해석출을 시키지 않은 Ti 전극의 표면과 망간산화물이 전해석출된 Ti 전극의 표면 형태를 비교하기 위해 SEM 사진을 촬영하였고 그 결과는 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)는 망간산화물이 전해석출되지 않은 Ti 전극의



(a)



(b)



(c)

Fig. 6 SEM image of MnOx/Ti electrode : (a) bare electrode, (b) electrodeposited electrode, (c) magnified of (b) electrode.

SEM 사진이며, Fig. 6(b)는 망간산화물이 전해석출된 전극의 표면을 나타낸 SEM 사진이다. 두 전극의 표면 형상을 비교함으로써 망간 산화물들이 Ti 표면위에 불균일하게 형성된 결과(Fig. 6(b))를 저배율 관찰로부터 확인할 수 있었으며 고배율 사진으로부터 불규칙한 형태(Fig. 6(c))로 전해석출된 것을 확인할 수 있었다. 표면에 형성된 망간 산화물은 가지형태를 이루며 표면에 분포되어 있었으며, 이는 기존의 Ti 가 전해질에 전자를 내 줄 수 있었던 비표면적의 향상과 연관 지어 생각 할 수 있다. 또한 다양한 망간 산화물의 상들이 존재하는데, 전극 표면에 형성된 가지모양은 그중에서도 전기화학적 특성이 우수하다고 알려져 있다.¹⁵⁾

4. 결 론

최근에 ORR 에 관한 많은 새로운 연구 논문들이 발표되고 있다. 금속 산화물을 베이스로 한 전극 개발이 많이 진행되어 지고 있는데, 아직까지 이러한 금속 산화물이 전해셀 내에서 어떠한 메커니즘으로 반응을 촉진시키는지에 대해서는 아직도 많은 부분에 있어서 진행되어야 할 것으로 여겨진다. 망간산화물이 전해석출된 GC, Au, 그리고 Ti 전극은 전해석출을 하지 않은 전극과 비교하여 보았을 때, 양극전위의 감소가 뚜렷하게 확인되었다. 이는 앞서 제시하였던 중간 매개물로 과산화 수소 이온을 생성하게 되는 2-electron 과정을 빠른 경로로 진행시켜 부산물을 억제하고, 또한 이를 통해 전체 환원 반응인 4-electron 반응이 좀 더 수월하게 진행될 수 있게 하는 것에 $-MnOOH$ 가 훌륭한 촉매역할을 하였다고 볼 수 있다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국 산업기술재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구 결과임.

참고문헌

1. M. S. El-Deab, T. Sotomura, and T. Ohsaka, 'Oxygen reduction at electrochemically deposited crystallographically oriented Au(001)-like gold nanoparticles' *Electrochem. Commun.*, **7**, 29 (2005).
2. M. R. Miah and T. Ohsaka, 'Kinetics of oxygen reduction at tin-adatoms-modified gold electrodes in acidic media' *Electrochim. Acta*, **54**, 5871 (2009).
3. J. J. Whalen III, J. D. Weiland, and P. C. Searson, 'Electrochemical Deposition of platinum from Aqueous Ammonium Hexachloroplatinate Solution' *J. Electrochem. Soc.*, **152**, (11) C738 (2005).
4. A. M. Mohammad, M. I. Awad, M. S. El-Deab, T. Okajima,

- and T. Ohsaka, 'Electrocatalysis by nanoparticles: Optimization of the loading level and operating pH for the oxygen evolution at crystallographically oriented manganese oxide nanorods modified electrodes' *Electrochim. Acta*, **53**, 4351 (2008).
5. M. S. El-Deab, M. I. Awad, A. M. Mohammad, and T. Ohsaka, 'Enhanced water electrolysis: Electrocatalytic generation of oxygen gas at manganese oxide nanorods modified electrodes' *Electrochem. Commun.*, **9**, 2082 (2007).
 6. S. Chou, F. Cheng, and J. Chen, 'Electrodeposition synthesis and electrochemical properties of nanostructured $\gamma\text{-MnO}_2$ films' *J. Power Sources.*, **162**, 727 (2006).
 7. F. H. B. Lima, M. L. Calegari, and E. A. Ticianelli, 'Investigations of the catalytic properties of manganese oxides for the oxygen reduction reaction in alkaline media' *J. Electroanal. Chem.*, **590**, 152 (2009).
 8. Z. Rogulski, H. Siwek, I. Paleska, and A. Czerwinski, 'Electrochemical behavior of manganese dioxide on a gold electrode' *J. Electroanal. Chem.*, **543**, 175 (2003).
 9. I. Roche and K. Scott, 'Effect of pH and temperature on carbon-supported manganese oxide oxygen reduction electrocatalysts' *J. Electroanal. Chem.*, **638**, 280 (2010).
 10. S. Ardizzone, C. L. Bianchi, and D. Tirelli, ' Mn_3O_4 and $\gamma\text{-MnOOH}$ powders, preparation, phase composition and XPS characterisation' *Colloids Surf., A*, **134**, 305 (1998).
 11. T. Ohsaka, L. Mao, K. Arihara, and T. Sotomura, 'Bifunctional catalytic activity of manganese of alkaline air electrode' *Electrochem. Commun.*, **6**, 273 (2004).
 12. M. S. El-deab and T. Ohsaka, 'Electrocatalysis by design: Effect of the loading level of Au nanoparticles-MnOX nanoparticles binary catalysts on the electrochemical reduction of molecular oxygen' *Electrochim. Acta.*, **52**, 2166 (2007).
 13. D. Zhang, D. Chi, T. Okajima, and T. Ohsaka, 'Catalytic activity of dual catalysts based on nano-manganese oxide and cobalt octacyanophthanthine toward four-electron reduction of oxygen in alkaline media' *Electrochim. Acta.*, **52**, 5400 (2007).
 14. L. Mao, D. Zhang, T. Sotomura, K. Nakatsu, N. Koshiba, and T. Ohsaka, 'Electrocatalysis by nanoparticles: Optimization of the loading level and operating pH for the oxygen evolution at crystallographically oriented manganese oxide nanorods modified electrodes' *Electrochim. Acta.*, **48**, 1015 (2003).
 15. Z. Yang, Y. Zhang, W. Zhang, X. Wnag, Y. Qian, X. Wen, and S. Yang, 'Nanorods of manganese oxides: Synthesis, characterization and catalytic application' *J. Solid state Chem.*, **179**, 679 (2006).