



سنتز و شناسایی اکسید کبالت و اکسید نیکل در ابعاد نانو به روش سل-ژل با استفاده از دی‌کربوکسیلیک اسیدهای آلی در pH خنثی

حمیدرضا رحیمی پور و اکرم حسینیان*

گروه علوم پایه مهندسی، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۰۲/۲۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۲/۰۴/۰۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۲/۰۶/۰۲

چکیده

کبالت اکسید و نیکل اکسید در ابعاد نانو به روش سل-ژل با استفاده از دی‌کربوکسیلیک اسید آلی (سوکسینیک اسید و گلوئاریک اسید) با موفقیت سنتز شدند. در این مقاله تاثیر این دو اسید آلی به عنوان عوامل کمپلکس دهنده فاصله‌انداز بر روی شکل و اندازه نانوذرات سنتز شده بررسی شد. نانوذرات سنتز شده توسط میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری (TEM)، روبشی (SEM) و اشعه ایکس (XRD) شناسایی شدند. نتایج آنالیز میکروسکوپ عبوری نشان می‌دهد که ذرات سنتز شده به صورت یکنواخت ایجاد شده‌اند و همچنین نوع عامل فاصله‌انداز تاثیر قابل توجهی در میزان کلوخه شدن و توزیع‌پذیری ذرات دارد. با استفاده از آنالیز طیف‌های فروسرخ (IR) نحوه تشکیل پیوندها نیز تعیین شد. مکانیسم حاکم بر فرآیند با توجه به داده‌های تجربی، پیش‌بینی شده است که طبق آن دمای بهینه جهت سنتز اکسید نیکل خالص نیز ارائه شده است.

واژه‌های کلیدی: سل-ژل، اکسید کبالت، اکسید نیکل، نانوذرات.

۱- مقدمه

توضیح دادن می‌باشد. نانو اکسیدهای فلزی دارای کاربردهای بسیاری در پیل‌های سوختی، سنسورها، کاتالیست‌ها، لیزرها و غیره می‌باشند [۱]. کبالت اکسید یک ترکیب معدنی با فرمول Co_3O_4 می‌باشد که به خانواده اکسیدهای فلزات واسطه تعلق دارد و به صورت پودر سیاه رنگ در دسترس می‌باشد و در آب نامحلول است و در اسید و باز گرم حل می‌شود. پایدارترین فاز از کبالت اکسیدها مربوط به فاز اسپینل Co_3O_4 می‌باشد که یک نیمه هادی نوع p با فاصله باند نوری ۱/۴۸ eV و ۲/۱۹ eV می‌باشد. همانطور که گفتیم Co_3O_4 ساختار اسپینل نرمال را نشان می‌دهد که در آن مکان‌های چهاروجهی و

از میان تمام ترکیباتی که در مقیاس نانو توجه دانشمندان و پژوهشگران را به خود جلب نموده است می‌توان به اکسید فلزات واسطه و اصلی اشاره کرد. اکسیدهای فلزی دارای خواص نوری، الکترونیکی، مغناطیسی و کاتالیستی زیادی هستند که این خواص با کاهش اندازه ذرات در حد نانومتر تغییر می‌کنند. در مورد نیمه هادی‌ها تغییرات خواص با اندازه به تغییرات در خواص کوانتومی و سطوح انرژی نسبت داده می‌شود، اما در مورد اکسیدهای فلزی عایق تغییرات خواص توسط مفاهیم شیمی سطح قابل

* عهده‌دار مکاتبات: اکرم حسینیان

خورشیدی [۱۸] و سنسورهای گازی [۱۹] اشاره کرد. علاوه بر آن، نیکل اکسید در ابعاد نانو نیز خواص بهتر و به تبع آن کاربرد بیشتری نسبت به بالک آن دارد. ذرات بسیار ریز نیکل اکسید در ساخت فیلم‌های الکتروکرمیک، مواد مغناطیسی، کاتدهای باتری‌های قلیایی و آند سل‌های سوخت اکسید جامد مناسب است. اخیراً مشخص شده است که ذرات بسیار ریز نیکل اکسید دارای رفتار سوپرمغناطیس می‌باشد. نانوذرات مغناطیسی در شکل‌های متنوع امروزه یک موضوع جالب علمی شده است. اگر نسبت سطح به حجم برای ذرات آنتی‌فررومغناطیس به اندازه کافی بزرگ باشد به سبب اسپین‌های جفت نشده در سطح ذره یک شبکه مغناطیس غیر صفر لحظه‌ای خواهد داشت و اکنون خواص مغناطیسی این ذره می‌تواند بسیار متفاوت از ماده توده مشابه باشد. مشخص گردیده است که نانوذرات نیکل اکسید میدان‌های اجباری بزرگی را در دمای پایین به سبب آنیزوتروپی سطح و انتقال‌های حلقه به علت جفت نشدن تبدیل مرز میان هسته آنتی‌فررومغناطیس و پوسته نامنظم مغناطیسی از خود نمایش می‌دهند. که بسیار وابسته به اندازه ذره می‌باشد رفتار مغناطیسی ذرات نیکل اکسید بسیار پیچیده است و شدیداً متأثر از دما، اندازه ذرات هسته، سطح و مرز می‌باشد. نیکل اکسید به عنوان یکی از مواد الکترودی نوید بخش می‌باشد. اخیراً مواد الکتروود نانوساختار مانند نیکل اکسید به سبب قابلیت‌های بیشتر نسبت به الکتروودهای مشابه مورد استفاده بیشتری قرار گرفته‌اند [۲۰-۲۷]. نیکل اکسید قابلیت حسگری شیمیایی بویژه به عنوان الکتروود منفی در باتری‌های لیتیومی را دارا است و از این جهت تولید نانوساختار آن از اهمیت فراوانی برخوردار است. انجام چرخه نیکل اکسید نسبت به اکسیدهای انتقالی دیگر مانند کبالت اکسید و اکسید مس ظرفیت بازگشت‌پذیری بالاتری دارد و باتری‌های آن نسبت به آنها ارزان‌تر است. در تولید مواد کربنی نیمه متخلخل با استفاده از نانوذرات نیکل اکسید بهبود قابل توجهی در خواص آن برای استفاده در کاتالیست، حسگرها و مواد الکترودی پیشرفته بدست آمده است. بنابراین روش‌های مختلفی برای سنتز نانوذرات NiO مانند تجزیه دمایی [۲۸]، فرآیند اغتشاش و رسوب‌زدایی الکترودی [۲۹]

Co^{3+} مکان‌های هشت‌وجهی را اشغال می‌کند [۲]. پایداری شیمیایی Co_3O_4 در یک محدوده دمایی گسترده و پایداری مکانیکی بالای آن، این ماده را به عنوان یک ماده مناسب برای کاربردهای مختلف معرفی می‌کند. بنابراین، اخیراً توجه ویژه‌ای برای تهیه Co_3O_4 با ساختارهای نانو و بهبود خواص آن صرف شده است. بطوریکه نانوساختارهای مجزایی مانند فیلم‌ها، لوله‌ها، فیبرها و میله‌ها تاکنون از این ماده ساخته شده است. اکسید کبالت غالباً به دلیل کاربردهای کاتالیستی و مغناطیسی [۳] مورد استفاده قرار می‌گیرد. تحقیقات زیادی برای سنتز اکسید کبالت در چند دهه اخیر انجام شده است زیرا اندازه و شکل نانوذرات تأثیر زیادی روی عملکرد آن می‌گذارد. روش‌های گوناگونی نظیر الکتروشیمیایی [۴] و تجزیه سولوترمال [۵] برای سنتز اکسید کبالت در ابعاد نانو انجام شده است. همچنین واکنش در فاز جامد، هیدروترمال، استفاده از تابش مایکروویو، از جمله این روش‌ها می‌باشند. از کاربردهای مهم دیگر کبالت اکسید می‌توان به کاربردهای زیر اشاره کرد:

- نانوساختارهای مغناطیسی همانند Co_3O_4 در پزشکی مخصوصاً برای حمل داروها و تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (MRI) کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده‌اند.

- حسگرهای بیولوژیکی

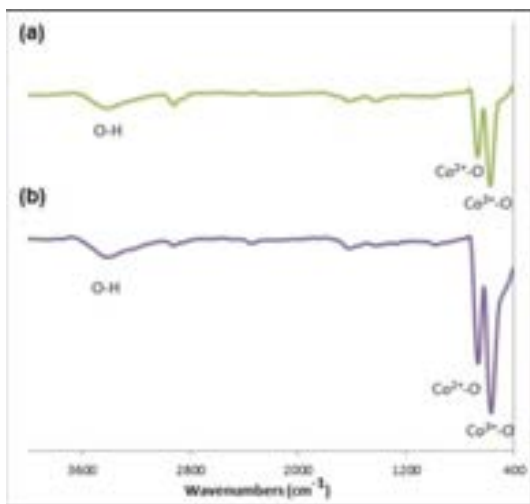
- حافظه‌های مغناطیسی

نانوساختارهای کبالت اکسید تاکنون به عنوان کاتالیست غیرهمگن در واکنش‌های الکترواکسایش الکل‌ها و همچنین به عنوان ماده پایه کاتالیست‌های نانوپلا در واکنش اپوکسایش استایرن مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۶-۱۵]. نیکل اکسید یک نیمه هادی مثبت (p-type) است که گاف انرژی آن در محدوده ۳/۴-۴ eV قرار گرفته است و می‌تواند به عنوان دریافت کننده الکترون عمل کند. نیکل اکسید یک اکسید فلزی انتقالی مهم با ساختار شبکه مکعبی می‌باشد که به سبب خواص مغناطیسی جالبش مورد توجه می‌باشد و همچنین به عنوان کاتالیست در تشکیل متان با اکسیژن و دی‌اکسید کربن کاربرد دارد. از جمله مهمترین کاربردهای اکسید نیکل می‌توان به استفاده در کاتالیست [۱۶]، کاتد باتری [۱۷]، سلول‌های

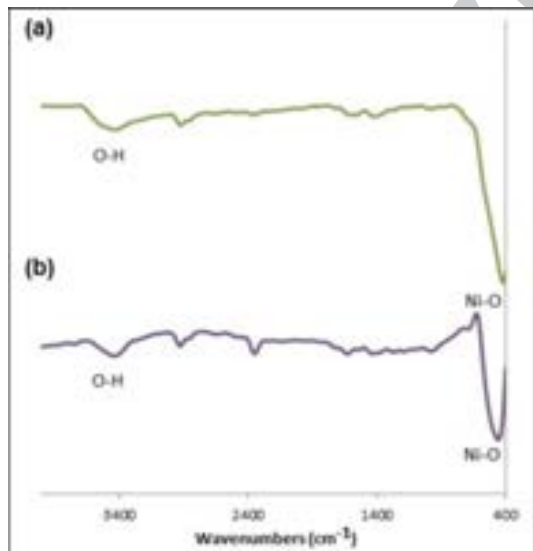
۳- نتایج و بحث

۳-۱- طیف‌های فرسرخ IR

با حرارت دادن نمک‌های فلزی تا دمای ۴۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به ترتیب اکسید کبالت و اکسید نیکل بدست می‌آید که طیف‌های آن در شکل‌های ۱ و ۲ ارائه شده است. شکل ۱ طیف IR Co-suc-cal و Co-glu-cal را نشان می‌دهد.



شکل ۱: طیف IR مربوط به، (a) Co-suc-cal و (b) Co-glu-cal.



شکل ۲: طیف IR مربوط به، (a) Ni-suc-cal و (b) Ni-glu-cal.

پیک پهنی که در ناحیه $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شود، مربوط به مدهای ارتعاشی-کششی متقارن و نامتقارن باند O-H است. این پیک‌ها به جذب فیزیکی مولکول‌های آب

وجود دارد. در این مقاله به دلیل آسان بودن و ارزان بودن روش سل-ژل، نانو اکسید کبالت و نانو اکسید نیکل سنتز شد و اثر دی‌کربوکسیلیک اسیدها بر روی شکل، ساختار و اندازه آنها بررسی شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

ابتدا ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول CoCl_2 و یا NiCl_2 ۰/۱۵ مولار را با محلول اشباع بی‌کربنات سدیم مخلوط شد. رسوب کربنات کبالت و یا کربنات نیکل تشکیل شده را با استفاده از کاغذ صافی از محلول جدا و چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد تا از یون‌های کلر پاک شود. در مرحله بعد، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱ مولار سوکسینیک اسید و یا گلوئیک اسید به ترتیب با فرمول‌های $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ و $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ که به عنوان فاصله‌انداز استفاده می‌شوند، روی گرمکن قرار داده و در حین همزدن به آن کربنات فلز افزوده شد. واکنش تا زمانی که pH محلول به ۷ برسد ادامه پیدا کرد.

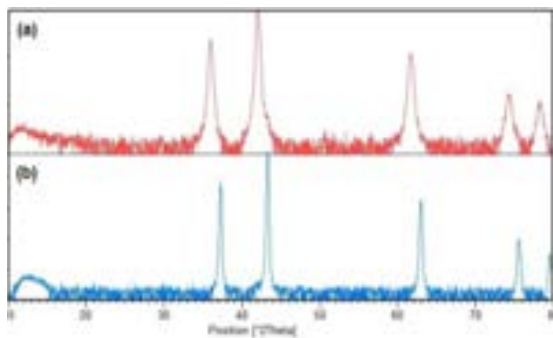
بعد از آن محلول را در حمام آب گرم قرار داده تا آب از محلول خارج شود. با ادامه حرارت دادن، جامدهای سوکسینات کبالت، گلوئیک کبالت، سوکسینات نیکل و گلوئیک نیکل که به ترتیب Co-suc-cal، Co-glu-cal، Ni-suc-cal و Ni-glu-cal نامگذاری می‌شوند، بدست می‌آیند. در نهایت با قرار دادن آنها در کوره در دمای 400°C به مدت نیم ساعت، اکسید کبالت و نیکل سنتز شدند که بطور اختصار X-suc-cal یا X-glu-cal (X: Co and Ni) نشانه‌گذاری می‌شوند.

نمونه‌های نهایی توسط دستگاه XRD Siemens با مدل D5000 و ولتاژ ۴۰ kV آنالیز شدند که از پراش سنج مدل Philips Xpert و تابش $\text{CuK}\alpha$ استفاده می‌کند.

برای شناسایی پیوندهای کوالانسی از طیف فرسرخ (IR) که از اسپکتروفوتومتر شرکت Thermo SCIENTIFIC مدل IR-100 به صورت قرص KBr گرفته شد، استفاده شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد استفاده ساخت شرکت فیلیپس (Philips) از کشور هلند و مدل MV2300 می‌باشد. میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شده ساخت شرکت فیلیپس از کشور ژاپن و مدل H800EM می‌باشد.

$$D=0.9\lambda/(\beta.\cos\theta) \quad (1)$$

که در آن λ طول موج اشعه ایکس، β پهنای پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع آن و θ زاویه پراش طیف می‌باشد. جدول ۱ نتایج حاصل از تخمین اندازه کریستال نانوذرات را گزارش می‌کند.



شکل ۴: طیف‌های XRD برای، (a) Ni-suc-cal و (b) Ni-glu-cal.

جدول ۱: اندازه کریستالی اکسیدهای فلزی با استفاده از اسیدهای مختلف.

	سوکسینیک اسید (nm)	گلوئاریک اسید (nm)
Co ₃ O ₄	۱۷	۲۰
NiO	۲۲	۳۰

۳-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

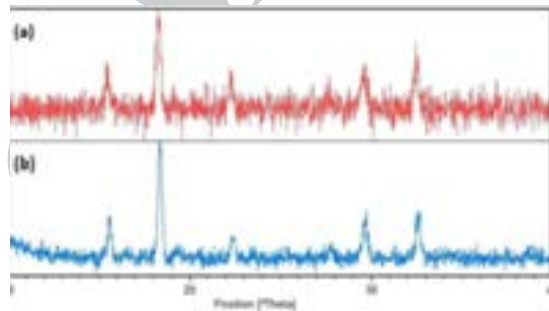
همانطور که در شکل ۵ دیده می‌شود نانوذرات اکسید کبالت به شکل دانه‌های کروی به هم چسبیده سنتز شده‌اند.

تصاویر نشان می‌دهند که نمونه Co-suc-cal نسبت به Co-glu-cal از نانوذرات کریستالی ریزتر و همچنین یکنواخت‌تری برخوردار است. در شکل ۶ تصاویر SEM مربوط به محصولات کلسینه شده نیکل آورده شده است. با مشاهده و مقایسه اشکال دیده می‌شود که به دلیل بالا بردن دما تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد، نانوذرات به یکدیگر چسبیدند و موجب بوجود آمدن اشکال بی‌نظم شدند. این امر منجر به رشد ذرات در جهت‌های مختلف نیز می‌شود. در حالیکه اکسید نیکل سنتز شده با استفاده از سوکسینیک اسید از ذرات ریزتری تشکیل شده است.

روی سطح نمونه در معرض هوا اشاره دارند. همچنین پیک‌هایی در ناحیه 570 cm^{-1} و 650 cm^{-1} وجود دارند که به ترتیب مربوط به مدهای ارتعاشی-کششی Co³⁺-O و Co²⁺-O می‌باشند. شکل ۲ طیف IR Ni-suc-cal و Ni-glu-cal را نشان می‌دهد. پیک‌هایی در ناحیه 660 cm^{-1} و 650 cm^{-1} وجود دارند که مدهای ارتعاشی-کششی Ni-O می‌باشند.

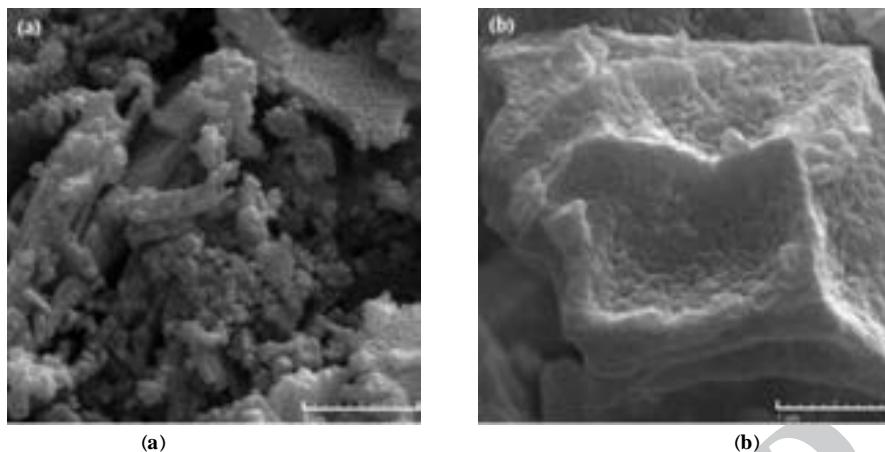
۲-۳- نتایج آنالیز XRD

طیف‌های حاصل از آنالیز XRD در شکل ۳ نشان می‌دهد که هر دو نمونه Co-glu و Co-suc بعد از کلسینه شدن تا دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد تبدیل به اکسید کبالت می‌شوند.

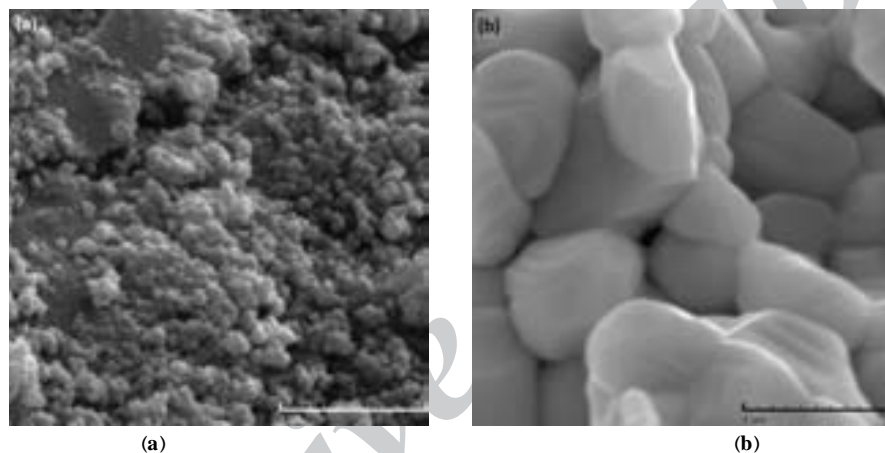


شکل ۳: طیف‌های XRD، (a) Co-suc-cal و (b) Co-glu-cal.

مشاهده می‌شود که تمامی پیک‌ها با الگوی مرجع به شماره کارت ۷۸-۱۹۷۰ مطابقت دارد و هیچ پیک ناخالصی یافت نشد. همچنین طیف‌های XRD محصول کلسینه شده نمک نیکل در دماهای مختلف در شکل ۴ ارائه شده‌اند. همانطور که مشاهده می‌شود در نمونه سوکسینات نیکل با افزایش دما تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد محصول کاملاً به اکسید نیکل تبدیل می‌شود. تمامی پیک‌های آن مطابق با الگوی مرجع به شماره کارت ۰۲۲-۱۱۸۹ می‌باشد. در حالیکه نمونه Ni-glu در دمای بالاتری اکسید می‌شود که ناگزیر به بالا بردن دما تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد می‌شویم که نمونه بطور کامل اکسید شود. با استفاده از نرم‌افزار X'Pert HighScore که مبتنی بر فرمول شرر (رابطه ۱) است، اندازه نانوذرات اکسید کبالت تخمین زده شد.

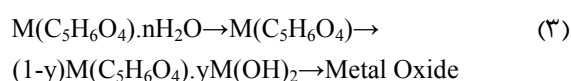
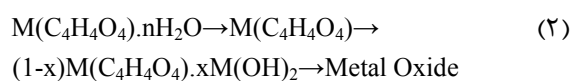


شکل ۵: تصاویر SEM از، (a) Co-suc-cal و (b) Co-glu-cal.



شکل ۶: تصاویر SEM برای، (a) Ni-suc-cal و (b) Ni-glu-cal.

تشکیل ماده واسطه $((1-x)\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4).x\text{Co}(\text{OH})_2)$ و $((1-x)\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4).x\text{Co}(\text{OH})_2)$ را در کاری مشابه اثبات می‌کند و همچنین طبق نتایج آنالیز حرارتی Caires [۳۱] نشان داده شد که با بالا رفتن دما تا ۳۵۰ درجه سانتیگراد واکنش $\text{M}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MO} + \text{H}_2\text{O}$ اتفاق می‌افتد. بطوریکه پیک‌های O-H در طیف IR کاملاً حذف می‌شود. پس می‌توان مکانیسم زیر را ارائه کرد که در آن $(\text{M}=\text{Co})$ یا $(\text{M}=\text{Ni})$ می‌باشد. این فرآیند نشان می‌دهد که اکسیدهای فلزی با گذر از یک ماده واسطه تشکیل می‌شود بطوریکه مقادیر x و y تابعی از دما می‌باشد.



۳-۴- مکانیسم تشکیل سنتز اکسیدهای کبالت و نیکل

مطابق نتایج حاصله از طیف‌های فرسرخ، تشکیل پیوندهای کوالانسی داتیو بین اتم‌های فلزی و اکسیژن دو سر زنجیره دی‌کربوکسیلیک اسیدها و در ضمن سست شدن سایر پیوندها در طی حرارت دادن موجب می‌شود که اکسید فلزی تشکیل شود. علیرغم آنکه طول زنجیره گلوئاریک اسید بیشتر از سوکسینیک اسید است و انتظار می‌رفت که ریز شدن ذرات با طول زنجیره رابطه مستقیم داشته باشد ولی سوکسینیک اسید بهتر نقش خود را به عنوان فاصله‌انداز ایفا کرد. نتایج نشان می‌دهد که در نمونه کل‌سینه شده‌ای که از سوکسینیک اسید استفاده شده ذرات ریزتر و یکنواخت‌تر شدند که دلیل آن به شدت واکنش‌پذیری اسیدها بر می‌گردد. با در نظر گرفتن نتایج حاصل از کار پژوهشی Purushothaman و همکاران [۳۰].

۳-۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل ۷ تصاویر TEM حاصل از اکسید کبالت سنتز شده را نمایش می‌دهد.

همانطور که مشاهده می‌شود نمونه Co-suc-cal نسبت به Co-glu-cal از نانوذرات کریستالی ریزتر و همچنین یکنواخت‌تری برخوردار است. بطوریکه حلقه‌های نور اکسید سنتز شده Co-suc-cal نسبت به Co-glu-cal در مرکز متمرکزترند که نشان دهنده کوچکتر بودن ذرات است. در نمونه‌ای که گلوئاریک اسید مورد استفاده قرار گرفته ذرات اکسید کبالت تحت تاثیر پدیده سینترینگ قرار گرفته‌اند که طی آن ذرات برای کاهش انرژی سطحی خود به یکدیگر می‌چسبند و سطح خود را کاهش می‌دهند. از طرف دیگر چون ذرات در اندازه نانو نقطه ذوب کمتری نسبت به بالک دارند بنابراین شرایط سینترینگ را مهیا می‌کند.

۴- نتیجه‌گیری

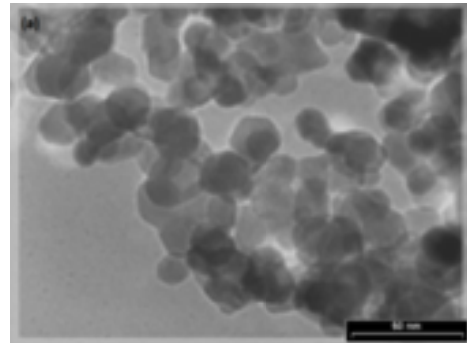
در این تحقیق اکسید نیکل و اکسید کبالت با استفاده از سوکسینیک اسید و گلوئاریک اسید که به عنوان فاصله‌انداز استفاده شدند، سنتز شدند. از روی طیف‌های XRD با نرم‌افزار X'Pert HighScore اندازه نانوکریستال‌ها تقریب زده شد نتایج نشان می‌دهد که اگر چه در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد نمونه Ni-glu کاملا اکسید می‌شود ولی افزایش دما باعث پدیده سینترینگ می‌شود و در نتیجه ذرات به یکدیگر می‌چسبند و بزرگتر می‌شوند. نتایج اثبات می‌کند که سوکسینیک اسید نسبت به گلوئاریک اسید بهتر نقش خود را ایفا می‌کند. بطوریکه تصاویر SEM نشان می‌دهد که نانوذرات کریستالی ریزتر و همچنین یکنواخت‌تر شده‌اند.

سپاسگزاری

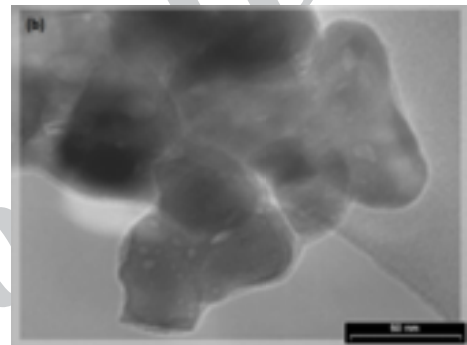
از حمایت مالی دانشگاه تهران از این تحقیق در قالب طرح پژوهشی شماره ۲۴۶۰۴/۱/۰۴ قدردانی می‌گردد.

مراجع

- [1] M. Murnane, A. Weiner, A. Stolow, D. Matthews, *Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, **18**, 2012, 4.
- [2] C.B. Wang, C.W. Tang, S.J. Gau, S.H. Chien, *Catalysis letters*, **101**, 2005, 59.
- [3] C. Nethravathi, S. Sen, N. Ravishankar, M. Rajamathi, C. Pietzonka, B. Harbrecht, *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 2005, 11468.
- [4] Y. Gu, F. Jian, X. Wang, *Thin Solid Films*, **517**, 2008, 652.



(a)



(b)



(c)



(d)

شکل ۷: تصاویر TEM از اکسید کبالت سنتز شده با استفاده از، (a,c) سوکسینیک اسید و (b,d) گلوئاریک اسید.

- [18] S. Sumikura, S. Mori, S. Shimizu, H. Usami, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **199**, 2008, 1.
- [19] B. Liu, H. Yang, H. Zhao, L. An, L. Zhang, R. Shi, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **156**, 2011, 251.
- [20] P. Justin, S.K. Meher, G.R. Rao, *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 2010, 5203.
- [21] H. Liu, G. Wang, J. Liu, S. Qiao, H. Ahn, *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 2011, 3046.
- [22] S. Ding, T. Zhu, J.S. Chen, Z. Wang, C. Yuan, X.W. Lou, *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 2011, 6602.
- [23] S. Hosogai, H. Tsutsumi, *J. Power Sources*, **194**, 2009, 1213.
- [24] S. Machida, H. Tsutsumi, *Nanotechnology*, **3**, 2009, 62.
- [25] Z.Y. Wang, L. Zhou, *Advanced Materials*, **24**, 2012, 1903.
- [26] Y. Xia, W.K. Zhang, Z. Xiao, H. Huang, H.J. Zeng, X.R. Chen, F. Chen, Y.P. Gana, X.Y. Tao, *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 2012, 9209.
- [27] L. Cheng, B. Zhao, Y. liang, *Acta Electrochimica Acta*, **91**, 2013, 173.
- [28] C. Xu, J. Sun, L. Gao, *Journal of Power Sources*, **196**, 2011, 5138.
- [29] A. Kalam, A.G. Al-Sehemi, A.S. Al-Shihri, G. Du, T. Ahmad, *Materials Characterization*, **68**, 2012, 77.
- [30] K. Purushothaman, G. Muralidharan, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **93**, 2009, 1195.
- [31] F. Caires, L. Lima, C. Carvalho, M. Ionashiro, *Thermochimica Acta*, **500**, 2010, 6.
- [5] Y. Ichiyanagi, Y. Kimishima, S. Yamada, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **272**, 2004, 1245.
- [6] G. Prieto, A. Martinez, P. Concepcion, R. Moreno-Tost, *Journal of Catalysis*, **266**, 2009, 129.
- [7] H. Karaca, J. Hong, P. Fongarland, P. Roussel, A. Griboval-Constant, M. Lacroix, K. Hortmann, O.V. Safonova, A.Y. Khodakov, *Chemical Communications*, **46**, 2010, 788.
- [8] N. Fischer, E. Van Steen, M. Claeys, *Catalysis Today*, **171**, 2011, 174.
- [9] C. Chen, Y. Chen, M. Lin, *Biosensors and Bioelectronics*, **42**, 2013, 379.
- [10] H. Sun, M. Ahmad, J. Zhu, *Electrochimica Acta*, **89**, 2013, 199.
- [11] G. Wang, X. Shen, J. Yao, D. Wexler, J.H. Ahn, *Electrochemistry Communications*, **11**, 2009, 546.
- [12] Y. Lu, Y. Wang, Y. Zou, Z. Jiao, B. Zhao, Y. He, M. Wu, *Electrochemistry Communications*, **12**, 2010, 101.
- [13] B.C. Yu, J.O. Lee, J.H. Song, C.M. Park, C.K. Lee, H.J. Sohn, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **16**, 2012, 2631.
- [14] B. Liu, X.B. Zhang, H. Shioyama, T. Mukai, T. Sakai, Q. Xu, *Journal of Power Sources*, **195**, 2010, 857.
- [15] X. Wang, L.J. Yu, X.L. Wu, F.L. Yuan, Y.G. Guo, Y. Ma, J.N. Yao, *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 2009, 15553.
- [16] S. Zhang, J. Wang, H. Liu, X. Wang, *Catalysis Communications*, **9**, 2008, 995.
- [17] H. Liu, G. Wang, J. Liu, S. Qiao, H. Ahn, *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 2011, 3046.