

산소 농도 제어를 통한 NiCrAl 합금 폼 표면의 침상 NiO 보호층 효과

이영근¹ · 신동요² · 안효진^{1,2†}

¹서울과학기술대학교 신소재공학과, ²서울과학기술대학교 의공학-바이오소재 융합 협동과정 신소재공학프로그램

Effect of Needle-Like NiO Protecting Layer on NiCrAl Alloy Foam by Controlled Oxygen Concentration

Young-Geun Lee¹, Dong-Yo Shin² and Hyo-Jin Ahn^{1,2†}

¹Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea

²Program of Materials Science & Engineering, Convergence Institute of Biomedical Engineering and Biomaterials, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea

Abstract Needle-like NiO protecting layers on NiCrAl alloy foam used as a support for hydrogen production are introduced through electroplated Ni and subsequent microwave annealing. To improve stability of the NiCrAl alloy foam, oxygen concentration of microwave annealing to form the needle-like NiO layer with good chemical stability and corrosion resistance is controlled to 20 and 50 %. As the oxygen concentration increases to 50 %, the needle-like NiO forms dense coating layer on NiCrAl alloy foam, which can be attributed to accelerated growth of (200) plane. In addition, the increased oxygen concentration causes the increased NiO/Ni ratio of the resultant coating layer on NiCrAl alloy foam due to improved rate of oxidation reaction. As a result, the introduce of the dense needle-like NiO layers formed at 50 % oxygen concentration improves the chemical stability of the NiCrAl alloy foam by protecting the direct electrochemical reaction between electrolyte and the foam. Thus, the needle-like NiO can be proposed as a superb protecting layer to improve the chemical stability of NiCrAl alloy form.

Key words NiO protecting layer, NiCrAl alloy foam, oxygen concentration, electroplating, microwave annealing.

1. 서 론

최근 급격한 사업 발달로, 화석연료의 사용이 증가함에 따라 전 세계적 문제 중 하나인 환경 오염 문제와 지하자원 매장량 감소 문제를 해결할 수 있는 신재생 에너지원 기술 개발에 대한 필요성이 점차 증가하고 있다. 화석연료를 대체할 수 있는 대표적인 신재생 에너지원으로는 동물이나 식물을 발효하여 얻을 수 있는 바이오메스 에너지, 지열, 풍력 및 수력 등을 포함하는 자연 에너지 및 수소에너지가 있다. 이들 중 수소 에너지는 지구상에 풍부한 탄화수소와 물을 원료로 사용하는 연

소 시스템을 통해 확보할 수 있어 환경 오염에 문제 없는 신재생 에너지원이다.¹⁻⁴⁾ 수소 연료는 대표적으로 탄화수소의 자열 개질 공정(autothermal reforming, ATR), 부분 산화 공정(partial oxidation, POX) 및 수증기 메탄 개질 공정(steam methane reforming, SMR) 등의 공정을 통해 생산된다.⁵⁻⁷⁾ 이들 중 메탄과 수증기를 반응시켜 수소 연료를 생산하는 SMR은 최근 상용화가 이루어진 대표적인 수소 생산 공정이다. 특히, 이러한 공정은 풍부한 탄화 수소 매장량에 따른 원자재 공급의 원활함, 오염물질 발생의 최소화, 뛰어난 수소 변환 효율에 따른 높은 수소 생산량 및 낮은 제조 단가 등과 같

[†]Corresponding author

E-Mail : hjahn@seoultech.ac.kr (Hyo-Jin Ahn)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

은 다양한 장점을 가지고 있어 전 세계 수소 생산량의 50 % 이상을 차지하고 있다. 수증기 메탄 개질 공정은 다음과 같은 반응식을 통해 수소를 생산한다(식 (1)).⁸⁻¹¹⁾



그러나 수증기 메탄 개질 공정은 600-800 °C의 고온에서 반응이 진행되어 공정 비용의 문제와 더불어 메탄 개질 반응 온도까지 도달하는데 소요되는 시간이 길다는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결할 수 있는 방안으로 메탄 개질 반응 온도를 감소시킬 수 있는 촉매를 사용하는 것으로써 Pd, Ru, Pt 및 Ni 등이 대표적인 금속 촉매로 사용된다.⁶⁾ 이들 중 Ni 촉매는 고온 환경에서의 우수한 안정성을 가지면서 가격경쟁력이 우수한 장점을 보여주고 있다.¹²⁻¹⁴⁾ 더욱이 Ni의 촉매 활성도를 증가시키는 전략으로는 촉매 합금화 및 지지체 도입 등의 방법이 보고되고 있다. 이 중 촉매 지지체 도입은 촉매의 반응면적과 안정성을 동시에 증가시킬 수 있는 전략이다. 현재 NiFeCrAl, FeCrAl, 및 NiCrAl 등과 같은 다공성 금속 합금 폼을 상용화하여 지지체로 사용하고 있으며, 이들은 우수한 열전도도와 높은 내열충격 특성을 가지고 있는 반면에 내식성과 내화화성이 취약하여 촉매 활성도가 다소 떨어지는 한계가 존재한다.¹²⁻¹⁴⁾ 따라서 이러한 한계를 해결하고자 금속 합금 폼 표면에 금속 산화물 보호층을 도입하는 연구가 보고되고 있다. 예를 들어, Kucharczyk 등은 졸-겔법을 이용하여 Pd-Al₂O₃가 코팅된 FeCrAl 합금 폼을 제조하였고 고온에서 SMR 반응을 이용해 수소 전환 효율을 평가하였다.¹⁵⁾ 또한, Xinhai 등은 졸-겔법을 통해 FeCrAl 합금 폼에 Cu/ZnO/Al₂O₃를 코팅하여 SMR 반응의 수소 전환 효율을 규명하였다.¹⁶⁾ 하지만 이러한 노력에도 불구하고 아직까지 금속 합금 폼의 내식성 및 내화화성을 개선하기 위한 NiO 보호층에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 전기도금법을 이용하여 Ni이 코팅된 NiCrAl 합금 폼을 제조한 후 마이크로웨이브 열처리의 산소 농도를 20 %와 50 %로 각각 제어하여 NiCrAl 합금 폼 위에 침상의 NiO 보호층을 도입하였으며, 이들의 형태, 구조 및 화학적 특성을 분석하여 NiCrAl 합금 폼의 보호층 효과를 규명하였다. 여기서 전기도금법은 낮은 공정단가와 모재 형상에 영향을 받지 않고 균일한 코팅층을 형성할 수 있는 장점이 있어 NiCrAl 합금 폼의 균일한 Ni 코팅을 위한 합성법으로 활용하였다.¹⁷⁾ 또한, 마이크로웨이브 열처리는 마이크로파를 이용하여 소재 내부로부터 발열을 일으키는 방법으로 열처리 시간을 단축시킬 뿐만 아니라 단시간 열처리를 통한 과도한 입자 성장 방지 및 분위기 제어가 용이하다는 장

점을 갖고 있어 Ni 코팅층 표면에서 침상의 NiO를 성장시키기 위한 열처리로 활용하였다.

2. 실험 방법

Ni를 NiCrAl 합금 폼(Alantum, 2 × 2 cm², bare-NiCrAl)에 코팅하기 위하여 전기도금법을 활용하였다. 먼저 전기도금을 위한 Ni용액을 준비하기 위해 0.02 M nickel(II) chloride hexahydrate(NiCl₂·6H₂O, Duksan)와 0.13 M nickel(II) sulfate(NiSO₄·6H₂O, Duksan)을 증류수에 용해시켰다. 또한 1.2 M boric acid(H₃BO₃, Duksan)가 증류수에 용해된 용액을 준비된 Ni 용액에 넣고 60 °C에서 1시간동안 교반 시켜 전기도금 용액을 제조하였다. 다음으로 NiCrAl 합금 폼 위에 Ni 코팅을 진행하기 위하여 전기도금 용액 안에 기준전극(Ag/AgCl, saturated KCl), 상대전극(Pt wire) 및 작업전극(NiCrAl 합금 폼)으로 구성된 삼전극 시스템을 구축한 후 potentiostat/galvanostat(Ecochemie Autolab PGST302N, Netherlands)를 이용하여 정전압-전류를 1,200초동안 가하였다. 이 때 용액 온도는 60 °C 및 용액 교반 속도는 100 rpm으로 유지하였다. 또한 Ni 표면을 침상의 NiO로 성장시키기 위하여 마이크로웨이브 열처리를 진행하였다. 마이크로웨이브 열처리의 유지 온도, 산소 유속 및 유지 시간을 각각 500 °C, 3cc/분 및 20분으로 고정하고 열처리 시 산소 농도를 20 및 50 %로 제어하여 침상의 NiO의 성장 정도를 제어하였다. 따라서, Ni 코팅된 NiCrAl 합금 폼과 20 % 및 50 %의 산소 농도에서 마이크로웨이브 열처리하여 제조된 침상의 NiO가 도입된 NiCrAl 합금 폼은 본 논문에서 sample A, sample B 및 sample C로 각각 언급될 것이다.

샘플의 형태와 원소 성분 분석은 X-선 분광 분석기가 부착된 전계 주사 전자 현미경(field emission scanning electron microscope-energy dispersive spectroscopy, FESEM-EDS, hitachi S-4800-Thermo NSS3)을 이용하여 실시하였다. 또한 샘플의 구조는 Cu K_α 선(λ = 1.5406 Å)을 이용하는 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD, Rigaku Rint 2500)을 사용하여 분석하였으며, 화학적 결합상태는 X-선 광전자 주사법(X-ray photo-electron spectroscopy, XPS, ESCALAB 250 equipped with an Al K_α X-ray source)을 이용하여 규명하였다. 샘플의 내식성 및 내화화성을 정량적으로 분석하기 위하여 0.5 M H₂SO₄와 2 M CH₃OH의 전해질에서 1.2 V로 5,000초 동안 정전압-전류를 가한 후 얻어진 전해질 내 성분을 유도결합플라즈마 분석기(inductively coupled plasma spectroscopy, ICP, Agilent Technologies 720 ICP-OES)로 조사하여 규명하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 순수한 NiCrAl 합금 품, sample A, sample B 및 sample C의 저배율[Fig. 1(a-d)] 및 고배율(Fig. 1(e-h)) FESEM 이미지를 보여준다. 샘플들의 직경은 순수한 NiCrAl 합금 품의 경우 163.4-178.1 μm , sample A

의 경우 165.8-180.3 μm , sample B의 경우 167.5-181.8 μm 및 sample C의 경우 171.5-183.9 μm 로 측정된다. 또한, 고배율 FESEM 이미지에서 순수한 NiCrAl 합금 품의 표면은 층상 구조로 표면 거칠기가 높은 반면에 sample A는 전기도금을 통해 코팅된 Ni의 존재에 의해 표면 거칠기가 감소하는 것으로 나타난다. Sample B의

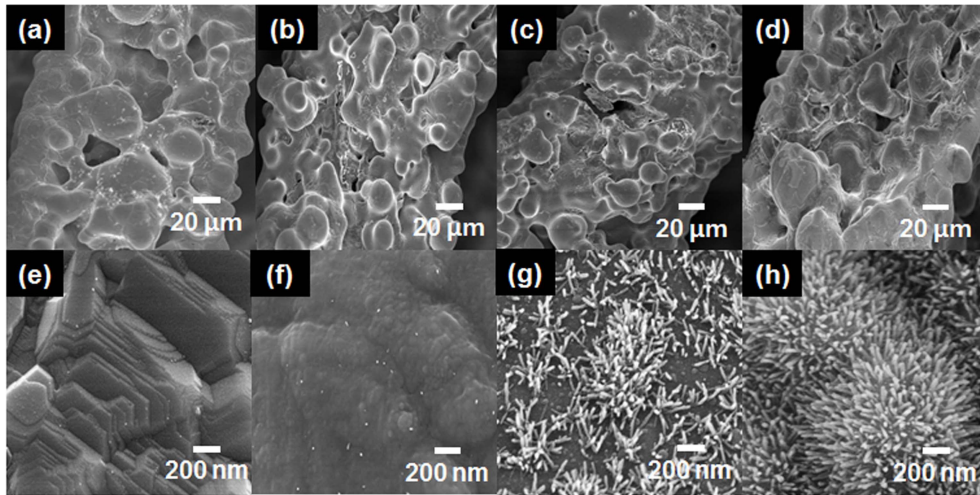


Fig. 1. Low-resolution FESEM images obtained from (a) bare-NiCrAl, (b) sample A, (c) sample B, (d) sample C and high-resolution FESEM image of (e) bare-NiCrAl, (f) sample A, (g) sample B, (h) sample C.

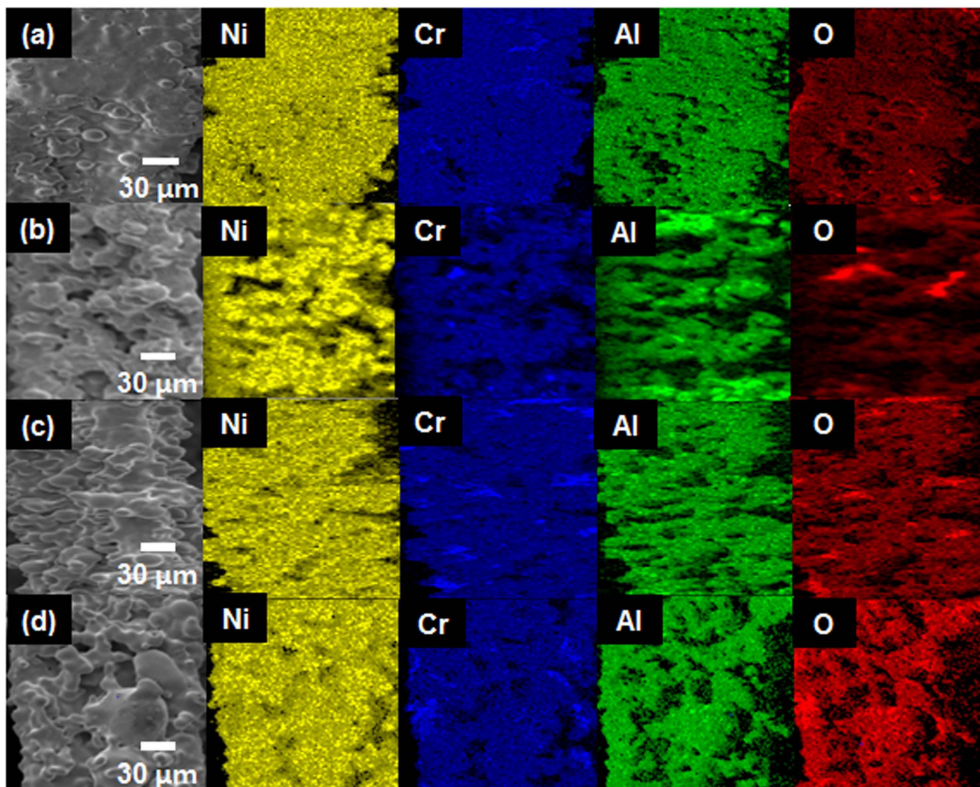
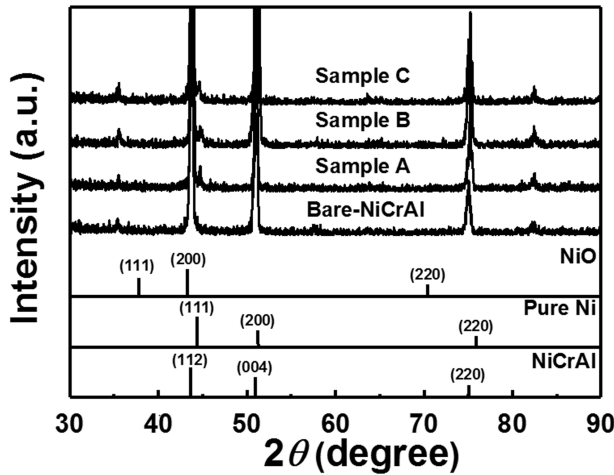


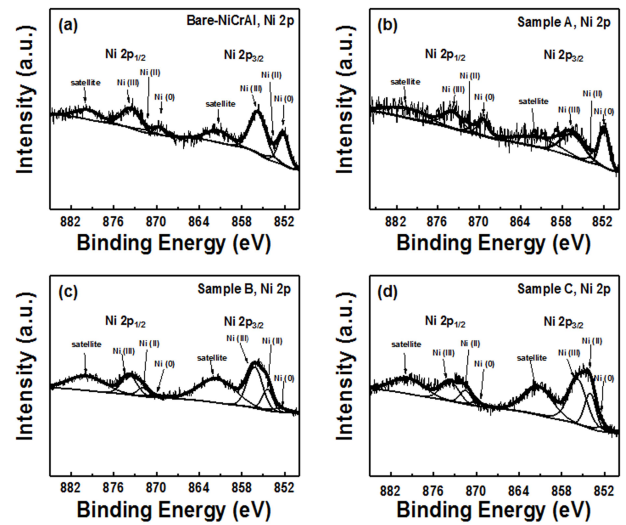
Fig. 2. FESEM-EDS results obtained from (a) bare-NiCrAl, (b) sample A, (c) sample B, and (d) sample C.

Table 1. FESEM-EDS results of bare-NiCrAl, sample A, sample B, and sample C.

Element	Bare-NiCrAl	Sample A	Sample B	Sample C
Ni (wt%)	66.78	70.83	62.76	59.34
Cr (wt%)	15.38	14.47	14.12	14.04
Al (wt%)	10.52	9.68	9.62	9.28
O (wt%)	7.32	5.02	13.50	17.34

**Fig. 3.** XRD data of bare-NiCrAl, sample A, sample B, and sample C.

경우는 표면에 침상 입자가 부분적으로 형성되는 것이 확인되며, 이는 마이크로웨이브 열처리에 의해 Ni가 NiO로 산화되면서 (200)면으로 우선 성장한 결과로 판단된다.¹⁸⁻²⁰⁾ 특히 sample C는 sample B보다 입자 성장이 촉진되어 침상의 NiO 층이 표면에 치밀하게 형성됨을 보여준다. 이는 마이크로웨이브 열처리 시 증가된 산소 농도로 인해 Ni 산화 반응이 급격하게 진행된 결과로 판단된다. 이러한 Ni의 산화 거동은 EDS 결과에서 자세하게 보여진다. Fig. 2(a-d)와 Table 1는 EDS로 측정된 순수한 NiCrAl 합금 품, sample A, sample B 및 sample C의 원소 분석 결과를 나타낸다. 순수한 NiCrAl 합금 품 [Fig. 2(a)]의 경우는 공기 중에서 표면에서 산화가 부분적으로 발생하여 7.32 wt%의 O 원소의 비율을 보인다. 여기서 Ni 코팅을 진행할 경우(sample A) 품 표면에 형성된 Ni에 의해서 O 원소 비율이 5.02 wt%로 감소하게 되지만, 추가적인 마이크로웨이브 열처리를 진행하게 되면 sample B에서는 13.50 wt%, sample C에서는 17.34 wt%로 산소 농도가 증가할수록 O 원소 비율이 점차 증가하는 결과를 명확하게 보여준다. 따라서 SEM 결과에서 보여지는 마이크로웨이브 열처리 시 50 % 산소 농도에서 형성되는 침상의 NiO 층은 치밀한 표면 형상에 의해서 NiCrAl 합금 품의 내식성 및 내화화성을 개선할 수 있는 보호층으로 작용 될 수 있다.²¹⁻²³⁾

**Fig. 4.** XPS spectra of Ni 2p photoelectrons obtained from (a) bare-NiCrAl, (b) sample A, (c) sample B, and (d) sample C.**Table 2.** Summary of ICP data (ppm) obtained from bare-NiCrAl, sample A, sample B, and sample C.

	Ni (ppm)	Cr (ppm)	Al (ppm)
Bare-NiCrAl	1405.4	616.1	899.3
Sample A	760.0	332.9	478.0
Sample B	530.1	270.7	333.5
Sample C	403.4	177.1	262.4

Fig. 3은 순수한 NiCrAl 합금 품, sample A, sample B 및 sample C의 X선 회절 피크들을 보여준다. 모든 샘플에서 43.8°, 51.6° 및 75.2°의 2θ에서 강한 회절 피크들이 나타나며, 이는 NiCrAl 합금 품을 구성하는 체심 입방 구조를 갖는 Ni₃Al 상(body-centered cubic, space group Im3m [229], JCPDS card No. 50-1265)의 (112), (004) 및 (220)면과 일치한다.^{6,24)} 또한 sample A, sample B 및 sample C는 44.5° 및 82.6°에서 추가적인 회절 피크가 관찰되는데, 이는 각각 면심 입방 구조를 갖는 Ni 상(face-centered cubic, space group Fm3m[225], JCPDS card No. 87-0712)의 (111) 면 및 육방정계를 갖는 Ni₂Al₃ 상(hexagonal, space group P3m1, JCPDS card No. 14-0648)의 (212) 면과 일치한다. 그러나 모든 샘플에서 NiO 상(face-centered cubic, space group Fm3m[225], JCPDS card No. 78-0643)에 해당하는 회절 패턴은 관찰되지 않는데, 이는 NiO의 주 피크인 (200)면이 NiCrAl 합금 품의 (112)면에 해당하는 회절 피크와 중첩되기 때문이다. 하지만, 각각 샘플들의 Ni 회절 피크를 비교해 보면 sample A에서 sample C로 갈수록 점차 감소하는 거동을 보여준다. 이는 마이크로웨이브 열처리의 증가된 산소 농도에 의해서 샘플 표면에 NiO의 형성이 점차 증

가한다는 것을 간접적으로 의미한다.

NiCrAl 합금 폼 표면에 NiO의 형성을 자세하게 확인하기 위해서 우리는 샘플들의 XPS 분석을 실시하였다. Fig. 4(a-d)는 순수한 NiCrAl 합금 폼, sample A, sample B 및 sample C의 Ni 2p core level에 해당하는 광전자 분광 분석 스펙트럼을 보여준다. 모든 피크들의 결합 에너지는 C 1s line(284.5 eV)을 이용하여 보정하였다. 모든 샘플에서 공통적으로 Ni 2p_{1/2} photoelectrons에서는 870.0 eV, 871.5 eV, 873.5 eV 및 879.6 eV의 결합에너지가 Ni 2p_{3/2} photoelectrons에서는 852.4 eV, 854.0 eV, 856.2 eV 및 861.3 eV의 결합 에너지가 나타나는데, 이는 Ni와 관련된 Ni(0) state, NiO와 관련된 Ni(II) state, Ni₂O₃ 상과 관련된 Ni(III) state 및 Ni(II) state의 위성(satellite) 피크를 의미한다.^{5,24)} 이러한 회절 피크들을 이용하여 샘플들의 Ni(II)/Ni(0) 비율을 확인해본 결과 순수한 NiCrAl 합금은 0.29로 나타나는 반면에 sample A는 Ni 코팅에 의해서 0.23으로 감소하게 된다. 특히 마이크로웨이브 열처리를 진행한 sample B와 sample C에서는 각각 2.25 및 4.73로 Ni(II)/Ni(0) 비율이 산소 농도의 증가에 따라 점차 향상되는데, 이는 NiCrAl 합금 폼 표면에 NiO 형성이 촉진되었음을 확인해주는 결과이다. 따라서 XPS 결과는 전기 도금을 이용하여 NiCrAl 합금 폼 표면에 Ni 코팅층이 성공적으로 형성된 것과 마이크로웨이브 열처리 시 산소 농도가 증가함에 따라 NiCrAl 합금 폼 표면에 NiO 코팅층의 형성 촉진이 성공적으로 발생하였음을 보여준다.

제조된 샘플들의 내식성 및 내화학적 평가는 정전압-전류 측정법을 이용하여 샘플들에게 전기화학 반응을 발생시킨 후 전해질 내에 용출된 성분들을 ICP로 비교 분석하여 실시하였다. 이를 위해 작업 전극(순수한 NiCrAl 합금 폼, sample A, sample B 및 sample C), 기준전극(Ag/AgCl, saturated KCl) 및 상대 전극(Pt wire)로 구성되는 삼전극 시스템을 이용하였고, 0.5 M H₂SO₄ 와 2 M CH₃OH가 혼합된 전해질 내에서 5,000초 동안 1.2 V의 일정한 전압을 인가하였다. Table 2는 전기화학 반응 후 전해질 내에 존재하는 샘플들의 성분을 나타내는 ICP 분석 결과를 보여준다. 순수한 NiCrAl 합금 폼은 Ni, Cr, Al 성분이 각각 1405.4 ppm, 616.1 ppm, 899.3 ppm으로 나타났다. 이는 NiCrAl 합금 폼을 구성 요소인 Ni, Cr 및 Al이 전기화학 반응 동안 NiCrAl 합금 폼의 부식에 의해 전해질 내로 다량 용출된 결과에 해당한다. Sample A의 경우 순수한 NiCrAl 합금 폼에 비해 Ni, Cr, Al 용출량이 적는데, 이는 NiCrAl 합금 폼 표면에 형성된 Ni 코팅층이 NiCrAl 합금 폼과 전해질 사이의 직접적인 전기화학 반응을 방지함으로써 감소한

것으로 판단된다.²⁵⁾ 또한, sample B 및 sample C의 경우 sample A보다도 용출량이 크게 감소하는 결과를 보여준다. 특히 sample C가 다른 샘플들에 비해 가장 낮은 용출량을 보이는데, 이는 마이크로웨이브 열처리 시 높은 산소 농도에 의해 NiCrAl 합금 폼 위에 침상의 NiO 코팅층이 치밀하게 형성된 결과에 기인한다. 따라서 제조된 치밀한 침상의 NiO 코팅층은 NiCrAl 합금 폼과 전해질 사이의 직접적인 전기화학 반응을 방지하여 NiCrAl 합금폼의 내식성 및 내화학적 성능을 증가시킬 수 있는 강력한 보호층으로 제안될 수 있다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 NiCrAl 합금 폼의 내식성 및 내화학적 성능을 향상시키기 위해 전기도금법과 마이크로웨이브 열처리를 이용하여 침상의 NiO 보호층이 도입된 NiCrAl 합금 폼을 제조하였다. NiCrAl 합금 폼 위에 Ni의 코팅은 전기도금을 이용하여 1,200초(sample A)로 진행한 후 Ni 코팅층 표면에 침상의 NiO 보호층을 성장시키기 위하여 마이크로웨이브 열처리의 산소 농도를 20%(sample B) 및 50%(sample C)로 제어하였으며, 이에 따른 그들의 형상적, 구조적 및 화학적 특성과 안정성 평가를 비교 분석하였다. NiCrAl 합금 폼 Ni 코팅층 표면에 성장한 침상의 NiO 보호층은 같은 시간대비 산소 농도가 증가함에 따라 성장 촉진을 보이는데, 이는 증가된 산소 농도에 의한 Ni 코팅층 표면에서 NiO의 급격한 성장에 의한 결과로 판단된다. 또한 정전압-전류 측정법을 이용하여 침상의 NiO 보호층이 도입된 NiCrAl 합금 폼의 전기화학 반응 후 전해질 내에 존재하는 성분을 ICP를 이용하여 분석한 결과, sample C에서 가장 낮은 Ni, Cr, Al의 용출농도를 확인하였다. 이는 화학적 안정성이 우수한 침상의 NiO가 NiCrAl 합금 폼 위에 치밀한 코팅층을 형성하여 NiCrAl 합금 폼과 전해질의 직접적인 화학반응을 방지하는 보호층으로 작용한 결과에 의해 Ni, Cr, Al 용출이 감소된 것으로 판단된다. 따라서, NiCrAl 합금 폼에 침상의 NiO 보호층 도입은 SMR 반응 효율을 향상시킬 수 있는 후보군으로 기대될 수 있다.

Acknowledgments

This study was supported by Grant No. 10047747 from Ministry of Trade, Industry, And Energy(MOTIE) and Fundamental R&D Program for Strategic Core Technology of Materials funded by the Ministry of Trade, Industry, and Energy, Republic of Korea.

References

1. R. Manabe, S. Okada, R. Inagaki, and K. Oshima, *Sci. Rep.*, **6**, 38007 (2016).
2. K. S. Go, S. R. Son, S. D. Kim, K. S. Kang, and C. S. Park, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 1301 (2009).
3. Y. G. Lee, G. H. An, and H. J. Ahn, *Korean J. Mater. Res.*, **28**, 182 (2018).
4. L. Barelli, G. Bidini, F. Gallorini, and S. Servili, *Energy*, **33**, 554 (2018).
5. Y. J. Lee, B. R. Koo, S. H. Baek, M. H. Park, and H. J. Ahn, *Korean J. Mater. Res.*, **25**, 391 (2015).
6. D. Y. Shin, J. W. Be, B. R. Koo, and H. J. Ahn, *Korean J. Mater. Res.*, **27**, 390 (2017).
7. D. Y. Sin, E. H. Lee, M. H. Park, and H. J. Ahn, *Korean J. Mater. Res.*, **26**, 393 (2016).
8. Y. Ding and E. Alpay, *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 3929 (2000).
9. H. M. Fjeld, D. Clark, I. Y. Tirados, R. Zanon, D. C. Martinez, D. Beeaff, S. H. Morejudo, P. K. Vestre, T. Norby, R. Haugsrud, J. M. Serra, and C. Kjolseth, *Nat. Energy*, **2**, 923 (2017).
10. A. M. Adris, C. J. Lim, and J. R. Grace, *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 1609 (1997).
11. A. P. Simpon and A. E. Lutz, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 4811 (2007).
12. H. Choe and D. C. Dunand, *Acta Mater.*, **52**, 1283 (2004).
13. Q. Pang, Z. Y. Xiu, G. H. Wu, L. T. Jiang, D. L. Sun, and Z. L. Hu, *J. Mater. Process. Technol.*, **212**, 2219 (2012).
14. H. Choe and D. C. Dunand, *Mater. Sci. Eng., A*, **384**, 184 (2004).
15. B. Kucharczyk, W. Tylus, and L. Kepinski, *Appl. Catal., B*, **49**, 27 (2004).
16. X. Yu, S.-T. Tu, Z. Wang, and Y. Qi, *J. Power sources*, **150**, 57 (2005).
17. B.-H. Kang, J. Park, K. Park, and D. Yoo, *Korean J. Mater. Res.*, **26**, 714 (2016).
18. R. A. Patil, C.-W. Su, C.-J. Chuang, C.-C. Lai, Y. Liou, and Y.-R. Ma, *Nanoscale*, **8**, 12970 (2016).
19. X. Song and L. Gao, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 3465 (2008).
20. M. A. Bhosale and B. M. Bhanage, *Adv. Powder Technol.*, **26**, 422 (2015).
21. K.-C. Wang, P.-S. Shen, M.-H. Li, S. Chen, M.-W. Lin, P. Chen, and T.-F. Guo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 11851 (2014).
22. R. Betancur, M. Maymo, X. Elias, L. T. Vuong, and J. Martorell, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 735 (2011).
23. T. Terachi, N. Totsuka, T. Yamada, T. Nakagawa, H. Deguchi, M. Horiuchi, and M. Oshitani, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **40**, 509 (2003).
24. A. Velon and I. Olefjord, *Oxid. Met.*, **56**, 415 (2001).
25. Q. pang, Z. L. Hu, and D. L. Sun, *Vacuum*, **129**, 86 (2016).