

마그넨리상 합성과 광전기화학셀 전극 응용

박지환 · Nguyen Duc Quang · 양하늘 · 홍순현 · Truong Thi Hien · 김천중 · 김도진[†]

충남대학교 공과대학 신소재공학과

Synthesis of Magneli Phases and Application to the Photoelectrochemical Electrode

Jihwan Park, Nguyen Duc Quang, Haneul Yang,
Soonhyun Hong, Truong Thi Hien, Chunjoong Kim and Dojin Kim[†]

Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea

(Received March 27, 2018 : Revised April 6, 2018 : Accepted April 8, 2018)

Abstract Hydrothermal synthesis of highly crystalline TiO₂ nanorods is a well-developed technique and the nanorods have been widely used as the template for growth of various core-shell nanorod structures. Magneli/CdS core-shell nanorod structures are fabricated for the photoelectrochemical cell (PEC) electrode to achieve enhanced carrier transport along the metallic magneli phase nanorod template. However, the long and thin TiO₂ nanorods may form a high resistance path to the electrons transferred from the CdS layer. TiO₂ nanorods synthesized are reduced to magneli phases, Ti_xO_{2x-1}, by heat treatment in a hydrogen environment. Two types of magneli phase nanorods of Ti₄O₇ and Ti₅O₅ are synthesized. Structural morphology and X-ray diffraction analyses are carried out. CdS nano-films are deposited on the magneli nanorods for the main light absorption layer to form a photoanode, and the PEC performance is measured under simulated sunlight irradiation and compared with the conventional TiO₂/CdS core-shell nanorod electrode. A higher photocurrent is observed from the stand-alone Ti₅O₅/CdS core-shell nanorod structure in which the nanorods are grown on both sides of the seed layer.

Key words magneli phase, photoelectrochemical cells, CdS, TiO₂.

1. 서 론

1972년 TiO₂를 사용한 첫 번째 광전기화학(PEC) 물 분해 이후 PEC 셀은 햇빛 에너지를 깨끗한 수소 에너지로 저장하는 방법으로써 집중적으로 연구되었다.¹⁻⁴⁾ 음극(anode)은 햇빛의 흡수를 통해 전자-정공쌍(electron-hole pair, EHPs)을 생성하는 반도체로써 형성된 내부 전위는 전자를 양극(cathode)으로 보내어 수소 형성 반응을 일으키며, 정공은 음극 표면으로 이동하여 산소 형성 반응을 일으킨다. 지금까지 여러가지 광전극 반도체 시스템이 연구되었지만 아직 경제적인 10% 이상의 광-수소 변환 효율을 실현하지 못하고 있으며, 고품질의 작은 밴드 갭 반도체, 특히 금속 산화물을 제조하기 위한

효과적인 방법이 광범위하게 연구되어왔다. 특히, CdS를 사용하는 많은 전극 시스템은 주로 ~2.4 eV의 비교적 작은 밴드 갭 에너지와 걸려있는 전도 및 원자가 밴드 에지 때문에 집중적으로 조사되었다.⁵⁻¹⁰⁾

CdS는 종종 ZnO와 TiO₂의 나노 막대 배열을 주형으로 사용하여 그 표면에 증착 코팅함으로써 표면적을 확대시켜 태양광의 흡수율을 높이기 위해 사용되었는데,⁵⁻¹⁰⁾ 이는 태양 흡수 및 광전류 밀도의 면적 밀도를 증가시키게 된다. 비교적 높은 결정질로 제작되는 ZnO 및 TiO₂ 나노막대 구조는 저렴한 화학적 방법을 사용하여 쉽게 제조 될 수 있으므로,^{11,12)} 본 연구에서도 TiO₂-CdS 코어-셀 나노 막대 구조를 조사하기로 하였다.

그러나 이러한 나노막대 형태의 주형을 사용한 셀 구

[†]Corresponding author

E-Mail : dojin@cnu.ac.kr (D. J. Kim, Chungnam Nat'l Univ.)

© 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.

조에서는 광전극에서 빛을 흡수해 생성된 전자가 양전극으로 이동할 때 주형인 나노막대를 거쳐 이동하게 되는데, 주형 물질인 TiO_2 는 밴드 갭이 큰 반도체이고 나노막대 구조로 저항이 높고, 전자 이동 과정에서 재결합에 의한 전자 손실이 발생하기 쉽다. 따라서 주형은 나노 구조이면서 높은 전기전도도를 갖는다면 전자의 이동과 회수 효율에 있어서 유리할 것이 예측 된다. 본 연구에서는 이러한 목적으로 TiO_2 나노막대를 환원시켜 높은 전기전도도를 갖는 마그넬리(magneli, Ti_4O_7)상의 나노막대 주형으로 만든 후 CdS를 도포 시킨 광전기화학셀을 만들었다. 마그넬리상은 TiO_2 에 비하여 산소 공공(oxygen vacancy)이 많아서 금속성의 성질을 띠기 때문에 저항이 월등히 낮다.^{13,14)}

2. 실험 방법

2.1 TiO_2 씨앗 층 증착

광전극을 제조하기 위하여 SiO_2 기판을 사용하였다. 이는 TiO_2 층을 높은 환원온도에서 열처리하여 마그넬리상을 만드는 과정에서 견디기 위해서 선택하였다. 우선 TiO_2 나노막대 형성을 위하여 TiO_2 씨앗 층(seed layer)을 만들어야 하는데 두 가지 방법을 사용하였다. 첫번째 방법은 스퍼터링 방법으로 고순도(99.99% 순도) Ti 타겟으로 30 W에서 5분 동안 Ti을 증착 시킨 후 수평형 튜브(선영 시스템, 79500)에서 700 °C의 대기 조건에서 2시간 동안 산화 열처리 시켜 rutile 구조의 TiO_2 씨앗 층을 형성시켰다(방법 A).¹⁵⁾ 다른 방법은 바 코팅을 이용한 TiO_2 씨앗 층 제조 방법으로 우선 SiO_2 기판 위에 1 M TiCl_4 용액(sigma)을 3000 rpm으로 스핀 코팅을 한 후, TiO_2 나노 입자(sigma, 70 nm) 2 g과 PVP 0.6 g을 10 ml의 에탄올 용액에 용해시킨 후 바 코팅을 한다.¹⁶⁾ 이후 방법 A와 같이 700 °C의 대기 조건에 2시간 동안 산화 열처리 하였다(방법 B). Fig. 1에 두 가지 씨앗 층 형성 방법을 구분하여 나타내었다.

2.2 마그넬리상 합성

TiO_2 나노막대를 성장시키기 위해 2.1에서 준비한 시트 박막을 155 °C의 오토클레이브(autoclave)에서 담그고 10시간 동안 수열 합성 시켰다.¹⁷⁾ 수열 합성에 이용한 용액은 염산(삼진 화학)과 증류수를 1:1로 희석한 용액 120 ml에 사산화티타늄(titanium but-oxide) (sigma) 3 ml를 첨가 한 용액이다. 그런데 수열 합성 공정 중 방법 A와 B로 형성한 씨앗 층에 따라서 씨앗 층 위에 성장하는 TiO_2 나노막대 층의 형상이 달랐다. 방법 A의 씨앗 층 위에는 일반적인 나노막대가 성장하였으나, 방법 B로 형성된 씨앗 층 위에 수열 합성하는 과정에서는 TiO_2 성장막이 기관에서 박리 되는 현상이 관찰되었다. 씨앗 층과 SiO_2 기관의 접착력이 약해서 일어난 결과로 판단되는데, 실험적으로 중요한 결과는 TiO_2 층이 박리됨에 따라서 시트의 양면이 용액에 노출됨에 따라서 양면에서 나노막대 층이 성장한다는 점이다. 이로써 씨앗 층의 양면에 나노막대가 성장한 형틀이 제작되어 면적당 광흡수 층의 두께가 증가하는 효과를 기대할 수 있다.

방법 A 또는 B를 사용하여 성장시킨 TiO_2 나노막대 주형은 증류수에 세척 후 건조한 뒤 수평형 튜브로에 넣고 수소 분위기의 1050 °C에서 4시간 동안 열처리를 진행하여 마그넬리상으로 변환시켰다.¹⁸⁾ 다만 방법 B로 형성한 시트 형태의 주형은 고온에서 환원시키는 과정에서 말려지므로 SiO_2 기판 사이에 시트를 끼워 넣음으로써 열처리 중 뒤틀림이나 말아 올림을 방지하였다. 열처리 후 환원 층의 구조 확인은 충남대학교 공동실험실습관 이온빔 주사현미경(FIB-SEM, TESCAN, LYRA3 XMU), 성분 분석은 고분해능 X-선 회절 분석기(XRD, D8, DISCOVER)를 사용하였다. 열처리 후 방법 A의 씨앗 층 위에 형성된 TiO_2 는 Ti_4O_7 상으로, 방법 B의 씨앗 층 위의 TiO_2 는 Ti_3O_5 상으로 환원됨을 확인하였다.

2.3 CdS 층 도포

형성된 마그넬리상을 1 M $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (alfa-aeser)과 1

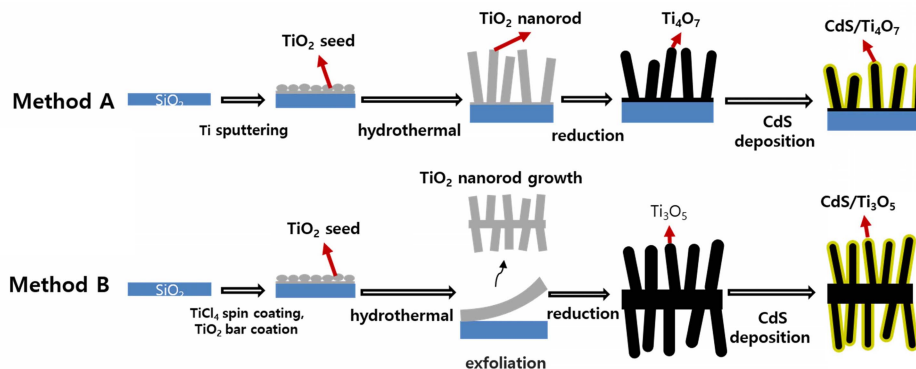


Fig. 1. Schematic of the sample preparation methods.

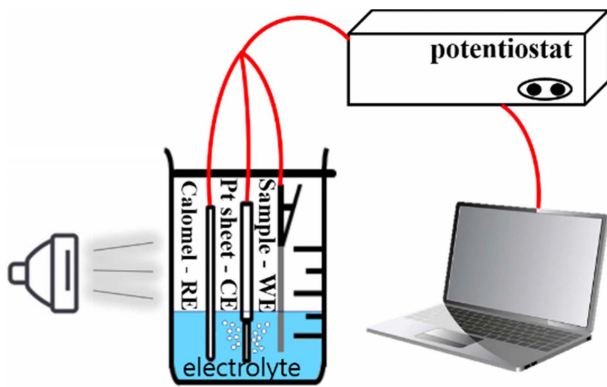


Fig. 2. Schematic of the PEC measurement system.

M thiourea($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) (alfa-aesar)을 혼합한 용액에 넣은 후 30% 암모니아 수용액(sigma) 6 ml를 첨가 하여 CdS 층을 마그네티 나노막대 위에 도포시켰다.¹⁹⁾ 막대 위에 살짝 붙어 있는 CdS나노입자를 제거하기 위해 증류수 세척 및 공기 분사를 진행한 후, CdS 층의 결정성을 향상시키기 위해 Ar분위기에서 400 °C 및 500 °C에서 1시간 동안 열처리를 시켰다.

2.4 광전류밀도 측정

이렇게 제작한 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CdS}$ 나노막대 광전극은 유효 전극을 정의 하기 위하여 0.5 cm × 0.5 cm 면적의 사각형을 제외한 부분은 모두 에폭시로 도포하여 전해액과 반응하지 못하도록 조치하였다. 제작 중 기관에서 분리된 $\text{Ti}_3\text{O}_5/\text{CdS}$ 시트의 경우 면도칼로 원하는 크기로 잘라내어 전극을 만들었다. 이 경우 시트의 두께가 얇아 클립을 이용해 전극으로 연결하기 어려워서 은 페이스트를 시트 층 위쪽에 도포한 후 구리테이프를 연결해 전극으로 연결하였다. 측정 시스템은 Fig. 2와 같이 광 전극, 상대 전극, 기준 전극으로 구성된 3-전극 측정 방법으로 autolab(Metrohm, autolab, PGSTAT128N)과 컴퓨터를 연결하여 측정하였다. 전해액으로는 1 M Na_2S + 1 M Na_2SO_3 부피 비 1:1 혼합 용액을 사용하였고, 사용 전 산소를 제거하기 위해 질소를 주입하였다. 광원으로는 솔라시뮬레이터(sunlight, ABET, SN 114)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CdS}$ 광전기화학셀의 구조 및 광전류밀도 측정

Fig. 3(a)는 TiO_2 나노막대의 SEM 사진으로 나노막대

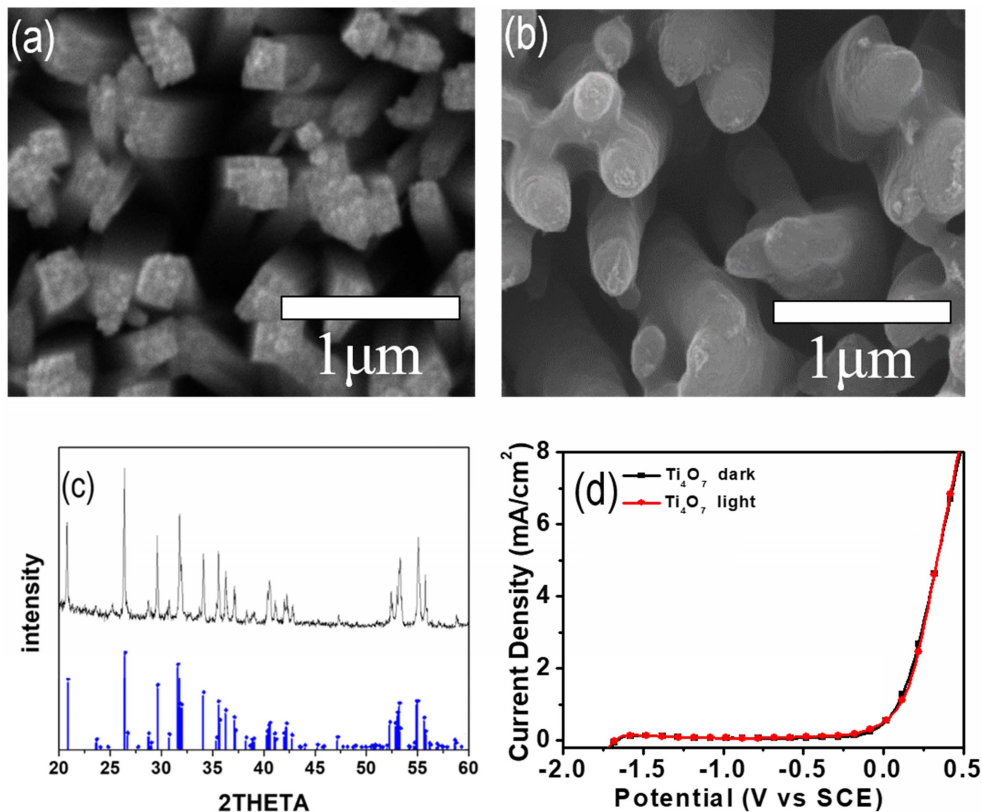


Fig. 3. SEM images of (a) TiO_2 nanorods and (b) its reduced form of Ti_4O_7 . (c) XRD pattern of the Ti_4O_7 nanorods shown with the reference pattern. (d) I-V curves in dark and under the simulation sunlight for Ti_4O_7 nanorods.

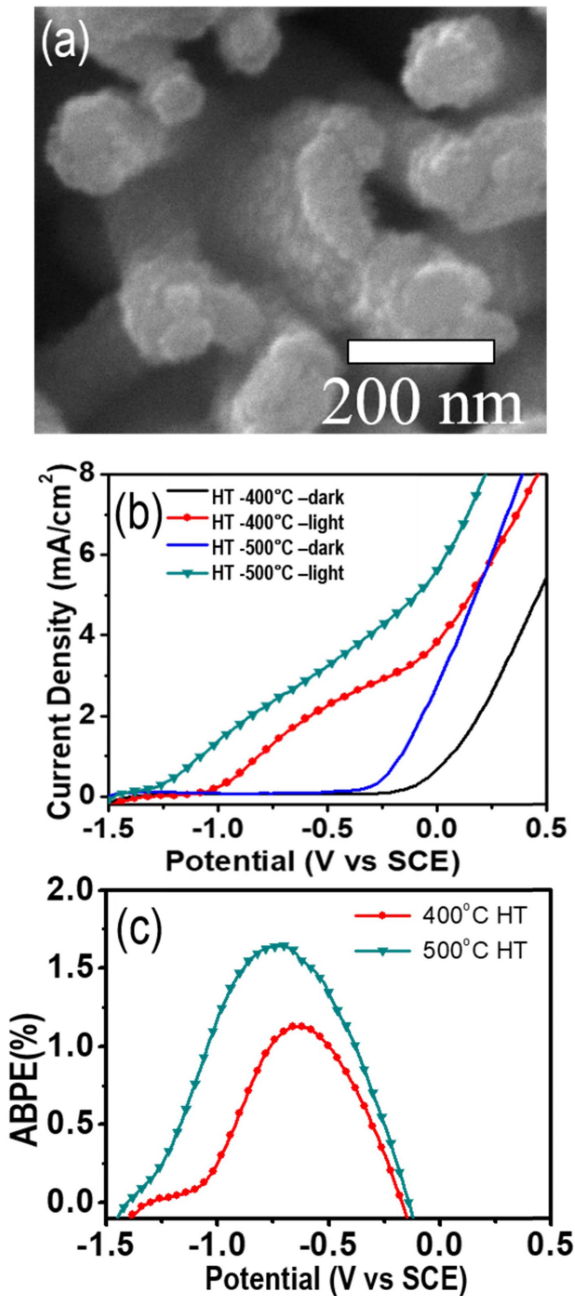


Fig. 4. (a) SEM image of $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CdS}$ core-shell nanorods. (b) I-V curves in dark and under the simulation sunlight measured with the $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CdS}$ core-shell nanorods and (c) ABPE.

의 굵기는 50-150 nm로 기판에 수직으로 성장하였고, 성장점인 막대의 끝이 울퉁불퉁한 것이 확인 되었다. Fig. 3(b)는 TiO_2 나노막대가 환원되어 만들어진 Ti_4O_7 나노막대인데 표면이 환원 과정 중에 흘러서 각진 형태가 뭉그러지는 변화가 확인 되었고, 육안 관찰로 흰색의 TiO_2 에서 검은색으로 색깔이 변한 것이 확인 되었다. Fig. 3(c)는 방법 A로 만든 마그네티상의 XRD 측정 패턴을 측정된 결과이다. 위쪽 그래프는 시편의 측정치이며 아

래는 Ti_4O_7 상의 참고문헌 자료²⁰⁾인데, 주요 피크들을 포함한 대부분의 피크가 일치하는 것을 확인함으로써 Ti_4O_7 상이 형성된 것을 확인하였다. Fig. 3(d)는 Ti_4O_7 의 광조사 전후의 광전류 밀도 데이터를 나타낸 것으로 빛의 유무에 따른 전류 밀도의 변화가 없어서 거의 금속성 특징을 보이는 것으로 판단할 수 있다. 한편 특정 양의 바이어스 전압에서 전류 밀도가 올라가는 것은 물의 전기분해가 시작되는 전압으로 판단된다. 한편 Fig. 3(a)의 TiO_2 나노막대에 CdS를 도포한 구조에서 광전류밀도를 측정 하였을 때 거의 전류가 측정되지 않았는데, 이는 기판과 평행한 방향으로의 저항이 매우 높다는 것을 나타낸다. 이는 PEC셀 전극으로 사용하기 위하여 TiO_2 나노막대를 고전도성의 마그네티 층으로 변환시켜야 하는 이유를 증명한다.

Fig. 4(a)는 Fig. 3(b)의 Ti_4O_7 나노기둥에 CdS를 도포한 후의 표면 SEM사진이다. 도포 후 표면에 작은 알갱이들이 도포된 형상은 CdS 층이 도포된 결과이다. 화학적 습식 방법으로 도포한 CdS는 아주 균질한 도포 층을 형성하지는 않았다.^{21,22)} Fig. 4(b)는 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CdS}$ 나노막대 광전극의 빛 조사 전후의 전류 밀도를 측정된 결과로 수 mA/cm^2 의 광전류 밀도를 나타내었다. CdS의 열처리 온도 400 °C와 500 °C에 따른 측정 결과를 비교하였는데 500 °C에서 열처리한 광전극이 더 높은 광전류를 나타내었다. 이는 주로 CdS의 열처리온도에 따라 결정질이 향상되어 발생한 EHP의 재결합이 감소한 결과로 보여진다. 이는 동일한 화학습식법으로 유리 기판 상에 제작한 CdS 층의 경우에도 500 °C 열처리 조건에서 가장 우수한 광전류를 보인 결과와 일치한다. 또, Ti_4O_7 는 환원 반응 직후 낮은 저항(10 Ω/sq 정도)을 보이지만 그 후 열처리 온도가 증가함에 따라 10배에서 1000배까지 저항이 증가하는 현상을 확인하였는데 이는 위에서 관찰한 광전류 증가와 상반되는 결과이므로 열처리 효과는 주로 CdS 층의 결정성 향상에 따른 광전류의 증가로 추측된다. Fig. 4(c)는 빛을 조사했을 때 측정된 전압인 광전변환 효율(applied bias photon-to-electron conversion efficiency; ABPE)²³⁾인데 400 °C 열처리 하였을 때 1.1%, 500 °C 열처리 하였을 때 1.7%가 측정되었다.

3.2 $\text{Ti}_3\text{O}_5/\text{CdS}$ 광전기화학셀 구조 및 광전류 밀도 측정

한편 방법 B는 바-코팅 기법을 이용하여 TiO_2 씨앗 층을 만드는 방법으로 경제적인 뿐만 아니라 시편 제작 시간을 절약할 수 있는 장점이 있다. Fig. 5에는 (A) 바-코팅 후 수열 합성한 TiO_2 나노막대 층, (B)는 환원 반응한 Ti_3O_5 나노막대 주형 층, (C)는 주형 층에 CdS를 습식 방법으로 도포한 복합체 구조, 그리고 (D)는 이를

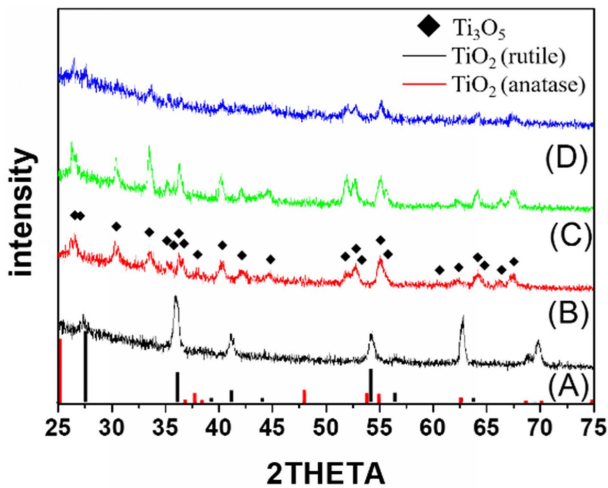


Fig. 5. XRD patterns of (A) the seed layer fabricated by the method B showing mixture of rutile and anatase phases,²⁶⁾ (B) the Ti_3O_5 layer formed by reduction of (A), (C) the as-deposited Ti_3O_5/CdS core-shell structure, and (D) the Ti_3O_5/CdS core-shell structure annealed at $500\text{ }^\circ\text{C}$.

$500\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 후의 XRD데이터를 정리하였다. 우선 방법 A의 스퍼터링으로 증착한 씨앗 층에 형성된 나노막대를 환원시켰을 때 Ti_4O_7 의 전형적인 마그네티스상이 형성된 것에 대하여 방법 B에서는 다른 화학식의 층이 형성된 결과가 흥미롭다. 환원 열처리 후 육안으로 관찰 시 모두 검은색으로 관찰되었고 전기적 저항의 차이도 크지 않았으나, 구조적으로 다른 Ti_3O_5 층이 형성된 것이다. 이에 대한 정확한 분석을 위해서는 또 다른 자세한 연구가 필요하다.

XRD 패턴 (A)에서 보듯이 바 코팅에 의해 씨앗 층으로 입혀진 TiO_2 입자들이 anatase와 rutile상의 혼합체라는 점이 특이하다. 이는 방법 A에서 스퍼터 방법으로 증착하였을 때 rutile상의 씨앗 층이 형성된 것과 구분된다. Fig. 5의 바닥에는 다결정 TiO_2 의 회절 패턴을 나타내었는데 27° 에서 가장 큰 강도의 피크가 나타난다. 한편 나노막대에서 측정된 (A) 패턴은 37° 에서 높은 강도를 보이는데, 이는 TiO_2 막대가 시드로부터 성장할 때 특정한 방향 (101)로 성장하기 때문에 나타난 결과이다.^{24,25)} 동일한 환원 처리 공정에서 $Ti_4O_7(TiO_{1.75})$ 보다 산소가 더 많이 빠져나간 $Ti_3O_5(TiO_{1.67})$ 상이 형성된 이유, 즉 환원이 더 된 결과는 anatase상의 존재와 상관이 있을 수 있고, 또는 열처리 여건(노출된 TiO_2 층과 SiO_2 기판 사이에 끼워 열처리한 TiO_2)이 다른 점을 생각할 수 있으나 자세한 연구가 필요하다.

Ti_3O_5 주형 틀을 사용하여 서로 다른 두께의 CdS 층을 도포한 후 광전특성을 조사하였다. 앞 Fig. 4에서 사용한 도포 용액 [$Cd(NO_3)_2$ 와 Thiourea] 농도를 기준으로

하여 1, 2, 3배 농도의 용액을 도포한 후 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 열처리를 진행하였다. Fig. 6(a-c)는 각각 농도 1, 2, 3배의 용액으로 성장시킨 Ti_3O_5/CdS 복합체의 SEM 사진이다. 농도가 높아짐에 따라서 CdS 층의 성장 속도가 증가하여 Ti_3O_5 나노막대 주형 사이의 간극을 더 채움으로써 막대 간 간격이 줄어드는 것을 관찰할 수 있다. 세 구조에서 광전류 밀도 측정된 결과와 광전변환효율을 Fig. 6(d)와 6(e)에 각각 정리하였는데 2배 농도의 용액으로 도포한 시편의 광전류밀도와 효율이 가장 높게 나왔다. 용액의 농도가 증가함에 따라 도포 되는 CdS 층이 두꺼워져 발생하는 EHP농도가 증가하며 광전류가 증가할 것으로 기대된다. 그러나 도포 용액의 농도를 3 배로 늘린 경우와 같이 지나치게 CdS 광흡수 층이 두꺼워질 경우 나노 막대 간 간격이 줄어들거나 심한 경우 간극이 메워짐에 따라 전해액과 접촉하는 전극의 표면적 감소와 함께 전해질의 침투가 어려워지므로 광전류가 오히려 감소되는 결과를 초래할 수 있다.

이 결과를 바탕으로 하여 방법 B로 형성된 시트 형태의 Ti_3O_5 주형을 사용하여 2 배 농도의 CdS 용액으로 도포한 후 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 와 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 후 광전류를 측정하여 Fig. 6(f)에 정리하였고 광전변환효율을 Fig. 6(g)에 정리하였다. Ti_4O_7 나노막대의 경우와 같이 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 어닐링한 경우 더 높은 광전류밀도를 보이며 효율은 2.6% 였다. 본 결과는 Ti_4O_7/CdS 구조의 측정 결과보다 높게 나왔는데, 주로 2 배 진한 용액을 사용하여 CdS 층의 두께를 최적화한 결과이다. 한편, 기존 1 배 농도의 용액을 사용하였을 경우에서는 Ti_3O_5 주형과 Ti_4O_7 주형의 차이는 크지 않았다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존의 TiO_2 나노막대를 형틀로 하여 제작한 TiO_2/CdS 나노막대 코어-셸 광전극 구조를 전기전도도가 향상된 마그네티스/CdS 나노막대 코어-셸 광전극 구조로 만들어 비교 분석하는 연구를 수행하였다. TiO_2 나노막대 층을 형성하기 위한 씨앗 층을 합성하는 방법에 따라서 형성되는 마그네티스 상의 화학적 stoichiometry가 변하는 것을 관찰하였다. 즉, 스퍼터링 기법 또는 스핀 코팅-바 코팅 기법으로 제작한 씨앗 층을 이용해서 합성한 TiO_2 형틀을 환원시킬 경우 각각 마그네티스(Ti_4O_7) 상 또는 Ti_3O_5 상 나노막대 구조의 형틀이 만들어졌다. TiO_2 씨앗 층 제조방법 외에 CdS도포 용액의 농도, CdS 열처리 온도 등을 변수로 하여 최적의 Ti_4O_7/CdS 및 Ti_3O_5/CdS 코어-셸 나노막대 광전극을 제작하고 그 광전기화학셀 특성을 조사하였다. Ti_4O_7/CdS 구조와 Ti_3O_5/CdS 구조를 사용하였을 때 얻어지는 광전류 값은 크게

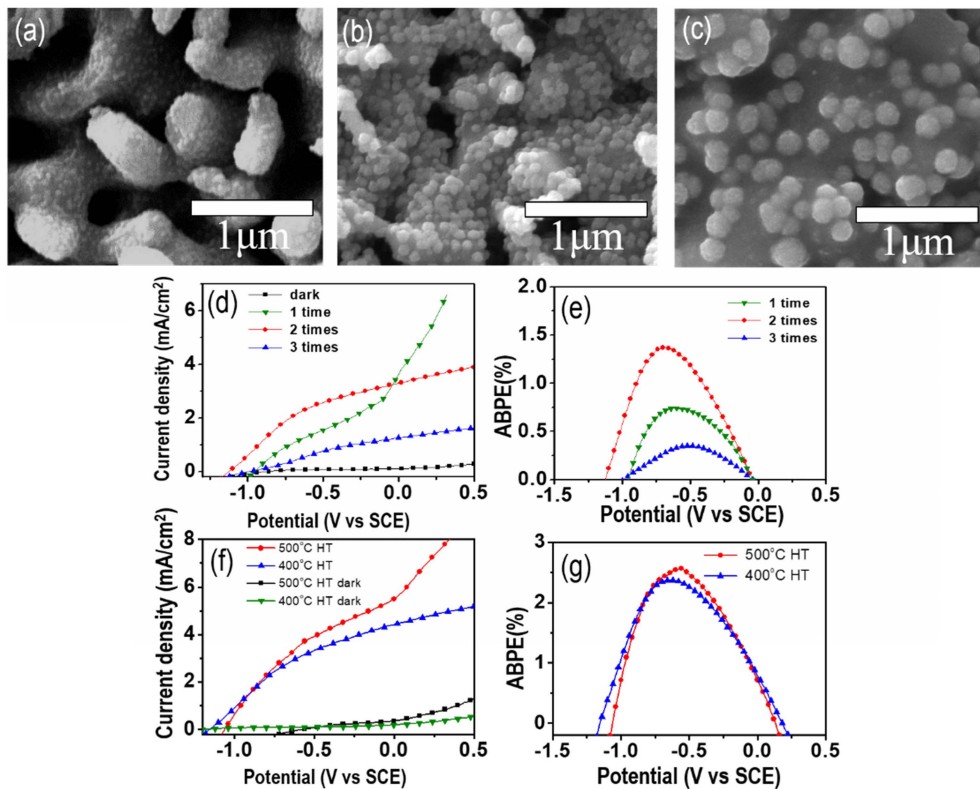


Fig. 6. SEM images of $\text{Ti}_3\text{O}_5/\text{CdS}$ core-shell nanorods formed by coating with (a) a CdS solution, (b) 2 times higher CdS concentration of (a), and (c) 3 times higher CdS concentration of (a). (d) photocurrent density and (e) APBE measured for the $\text{Ti}_3\text{O}_5/\text{CdS}$ core-shell nanorods having different CdS thicknesses of (a)-(c). (f) Photocurrent density and (g) APBE measured for the $\text{Ti}_3\text{O}_5/\text{CdS}$ core-shell nanorods annealed at different temperatures.

다르지 않았는데, CdS 두께를 최적화함으로써 $\text{Ti}_3\text{O}_5/\text{CdS}$ 구조에서 2.6%의 광전기화학셀 효율을 확인하였다.

Acknowledgements

This study is supported by Chungnam National University.

References

1. M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori, and N. S. Lewis, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, **110**, 6446 (2010).
2. R. Abe, *J. Photochem. Photobiol., C*, **11**, 179 (2010).
3. X. Li, J. Yu, J. Low, Y. Fang, J. Xiao, and X. Chen, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 2485 (2015).
4. Z. Li, W. Luo, M. Zhang, J. Feng, and Z. Zou, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 347 (2013).
5. W.-T. Sun, Y. Yu, H.-Y. Pan, X.-F. Gao, Q. Chen, and L.-M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 1124 (2008).
6. H. Wang, Y. Bai, H. Zhang, Z. Zhang, J. Li, and L. Guo, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 16451 (2010).
7. X. Qi, G. She, Y. Liu, L. Mu, and W. Shi, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, **48**, 242 (2012).
8. J. Li, M. W. Hoffmann, H. Shen, C. Fabrega, J. D. Prades, T. Andreu, F. Hernandez-Ramirez, and S. Mathur, *J. Mater. Chem.*, **22**, 20472 (2012).
9. H. N. Hieu, N. M. Vuong, and D. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, H852 (2013).
10. H. N. Hieu, N. Q. Dung, J. Kim, and D. Kim, *Nanoscale*, **5**, 5530 (2013).
11. X. Wang, Z. Li, J. Shi, and Y. Yu, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, **114**, 9346 (2014).
12. L. E. Greene, M. Law, D. H. Tan, M. Montano, J. Goldberger, G. Somorjai, and P. Yang, *Nano Lett.*, **5**, 1231 (2005).
13. C. Acha, M. Monteverde, M. Nunez-Regueiro, A. Kuhn, and M. A. Franco, *Eur. Phys. J. B*, **34**, 421 (2003).
14. L. Zheng, *Sens. Actuators, B*, **88**, 115 (2003).
15. H.-S. Kim, J.-W. Lee, N. Yantara, P. P. Boix, S. A. Kulkarni, S. Mhaisalkar, M. Grätzel, and N.-G. Park, *Nano Lett.*, **13**, 2412 (2013).
16. Z. Zhang, J.-Y. Hwang, M. Ning, and X. Li, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 16018 (2012).
17. Y. Li, M. Guo, M. Zhang, and X. Wang, *Mater. Res. Bull.*, **44**, 1232 (2009).
18. A. Gusev, E. Avvakumov, and O. Vinokurova, *Sci.*

- Sintering, **35**, 141 (2003).
19. H. Khallaf, I. O. Oladeji, G. Chai, and L. Chow, *Thin Solid Films*, **516**, 7306 (2008).
 20. G. Wang, Y. Liu, J. Ye, and W. Qiu, *J. Alloys Compd.*, **704**, 18 (2017).
 21. N. D. Quang, D. Kim, T. T. Hien, D. Kim, S.-K. Hong, and C. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, H434 (2016).
 22. N. M. Vuong, T. T. Hien, N. D. Quang, N. D. Chinh, D. S. Lee, D. Kim, and D. Kim, *J. Power Sources*, **317**, 169 (2016).
 23. S. B. A. Hamid, S. J. Teh, C. W. Lai, S. Perathoner, and G. Centi, *J. Energy Chem.*, **26**, 302 (2017).
 24. J. Wang, C. Chen, Z. Ren, and Z. Wang, *Semicond. Sci. Technol.*, **29**, 055006 (2014).
 25. Y. Li, Y. Hao, S. Sun, B. Sun, J. Pei, Y. Zhang, D. Xu, and L. Liu, *RSC Advances*, **3**, 1541 (2013).
 26. Y. Cai, M. Stromme, and K. Welch, *PLoS One*, **8**, e75929 (2013).