텅스텐산화물 막의 균일한 표면 형상에 의한 향상된 전기변색 성능

김규호 $^1\cdot$ 구본율 $^2\cdot$ 안효진 1,2†

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

Enhanced Electrochromic Performance by Uniform Surface Morphology of Tungsten Oxide Films

Kue-Ho $\mathrm{Kim}^1,$ Bon-Ryul Koo^2 and Hyo-Jin $\mathrm{Ahn}^{1,2\dagger}$

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

(Received June 5, 2018 : Revised June 21, 2018 : Accepted June 21, 2018)

Abstract Tungsten oxide(WO₃) films with uniform surface morphology are fabricated using a spin-coating method for applications of electrochromic(EC) devices. To improve the EC performances of the WO₃ films, we control the heating rate of the annealing process to 10, 5, and 1 °C/min. Compared to the other samples, the WO₃ films fabricated at a heating rate of 5 °C/min shows superior EC performances for transmittance modulation(49.5 %), response speeds(8.3 s in a colored state and 11.2 s in a bleached state), and coloration efficiency(37.3 cm²/C). This performance improvement is mainly related to formation of a uniform surface morphology with increased particle size without any cracks by an optimized annealing heating rate, which improves the electrical conductivity and electrochemical activity of the WO₃ films. Thus, the WO₃ films with a uniform surface morphology prepared by the optimized annealing heating rate can be used as a potential candidate for performance improvement of the EC devices.

Key words electrochromic performance, annealing heating rate, tungsten oxide, film structure, spin-coating.

1. 서 론

전기변색 소자(electrochromic devices)는 가해진 전압 에 따라 가역적으로 투과도, 반사도, 흡수도와 같은 광 학적 특성을 변화시킬 수 있는 소자로 낮은 전력소모, 안정적인 메모리 효과 등과 같은 장점들로 인해 스마트 윈도우, 평면 표시 소자, 사이드미러, 기능성 유리 등에 폭 넓게 응용되고 있다.¹⁻³⁾ 전기변색 소자는 변색재료의 산화-환원 상에 따른 밴드갭의 변화에 의해 그들이 빛 을 흡수할 수 있는 파장 영역을 가역적으로 조절하여 소 자의 광학적인 특성을 제어하는 메커니즘을 갖는다.⁴⁾ 일 반적으로 전기변색 소자는 2개의 변색재료, 2개의 투명 전도성 산화물 재료, 전해질 재료가 5층의 적층 구조로 구성되어 있다.⁵⁾ 여기서 변색재료는 주어진 전압에 의해 금속 이온이 그들 내부로 주입되어 광학적 특성이 변화 하게 되므로 전기변색 소자의 성능을 결정짓는 핵심적 인 구성요소로 작용한다.⁶⁾ 일반적으로 변색재료는 음의 전압이 인가되었을 때 색이 발현되는 거동을 보이는 환 원변색재료와 양의 전압이 인가되었을 때 색이 발현되 는 거동을 보이는 산화변색재료로 구분되며, 환원변색재 료는 대표적으로 텅스텐산화물, 티타늄산화물, 몰리브덴 산화물 등이 산화변색재료는 대표적으로 니켈산화물, 이 리듐산화물 등이 있다.⁷⁾ 이 중에서 텅스텐산화물은 변색 효율(coloration efficiency)이 가장 높고 저가격이면서 인

[†]Corresponding author

E-Mail : hjahn@seoultech.ac.kr (H.-J. Ahn, Seoul Nat'l Univ. Sci. and Technol.)

[©] 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.

체에 무해하고 화학적으로 안정하여 가장 대표적인 환 원변색재료로 널리 사용되고 있으며, 가해진 전압에 의 해 금속 이온이 WO₃ 격자에 삽입 및 탈리됨에 따라 산 화상에서는 투명한색을 환원상에서는 짙은 푸른색을 구 현할 수 있다[식 (1)]⁸:

하지만 텅스텐산화물은 변색 및 소색 시 응답속도 (response speed)가 느리고 투과범위(transmittance modulation)가 낮아 아직까지 이를 개선해야하는 연구가 제시 되어야할 필요가 있다. 따라서 많은 연구자들은 텅스텐 산화물을 활용하여 변색효율, 응답속도 및 투과범위과 같 은 전기변색 소자의 성능들을 개선하기 위해서 졸겔법, 양극확산법, 분무열분해법, 스퍼터링법, 화학기상증착법 등 을 활용하여 형성되는 막의 형태, 결정구조 및 전자구 조를 제어하여 변색재료와 전해질 사이의 전기화학 반 응을 촉진시키는 연구를 다양하게 보고하고 있다.9-13) 예 를 들어, Porkodi 등은 1차원 나노로드 형태를 갖는 텅 스텐산화물 막을 개발하여 전기변색 반응 시 형성되는 전자의 효율적인 확산을 제공하여 전기변색 소자의 반 응속도를 증가시켰다.⁹ Li 등은 고온-와이어 CVD 법을 이용하여 다공성 텅스텐 산화물 막을 만들어 변색재료 와 전해질 사이의 반응 면적을 극대화 시키고 이온의 확 산거리를 감소시켜 전기변색 소자의 변색효율과 반응속 도를 동시에 증가시키는 연구를 보고하였다¹⁰⁾ Brezesinski 등은 텅스텐산화물 막의 열처리 온도를 제어하여 막을 구성하는 텅스텐산화물의 결정성을 향상시켜 전기변색 소 자의 반응속도를 개선시켰다.11) 또한 Mukherjee 등은 텅 스텐산화물 막에 안티몬 금속원소를 도핑하여 막의 결 정성과 결정 크기를 최적화시켜 전기변색 소자의 반응 속도를 향상시키는 연구를 진행하였다.12) 그럼에도 불구 하고 아직 텅스텐산화물 막을 이용한 전기변색 소자를 상용화 하기에는 아직까지 성능이 미미한 상황이며 그 에 따라 텅스텐산화물 막을 최적화하여 전기변색 소자 의 성능을 개선시키는 연구는 여전히 중요하다.

따라서 본 연구에서는 스핀코팅된 텅스텐산화물 막의 열처리 승온 속도를 제어하여 전기변색 성능을 최적화 하였다. 스핀코팅법은 가격이 저렴하고 공정이 단순하여 쉽게 응용될 수 있다는 장점이 있는 공정이기에 본 연 구에서 활용하였다. 또한 우리는 열처리 승온 속도에 따 른 텅스텐산화물 막의 형태적, 구조적 및 전기화학적 특 성을 분석하여 전기변색 성능의 향상 메커니즘을 규명 하였다.

2. 실험 방법

WO₃ 막은 2×2.5 cm 상용 fluorine-doped tin oxide (FTO) 기판 위에 스핀코팅법을 이용하여 제조하였다. 먼 저 상용 FTO 기판을 아세톤, 에탄올 및 증류수로 각각 15분씩 초음파처리 하여 세척하였다. WO₃ 막 코팅을 위 한 졸 용액은 2-propanol[(CH₃)₂CHOH, Aldrich]에 10 wt% tungsten(VI) chloride(WCl₆, Aldrich)를 3시간 동 안 상온에서 혼합하여 준비하였다. 그런 다음 준비된 졸 용액을 상온, 상압에서 2,000 rpm으로 30초간 스핀코팅 을 2회 반복 진행한 후 박스로(box furnace) 300 °C의 대기 분위기에서 1시간 동안 열처리하여 WO₃ 막을 제 조하였다. 이 때 열처리 승온 속도에 따른 전기변색 성 능을 최적화하기 위해 승온 속도를 10, 5 및 1 °C/min 로 체계적으로 제어하여 3종류의 WO₃ 막을 제조하였으 며 본 논문에서 WO₃-10, WO₃-5, WO₃-1로 각각 표기하 였다.

제조된 WO3 막의 표면 형상을 분석하기 위하여 주사 전자현미경(field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM, Hitachi S-4800)과 원자력간 현미경(atomic force microscopy, AFM, diDimension[™] 3100)을 이용하였다. 구조 및 화학 분석은 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD, Rigaku Rint 2500)과 X-선 광전자 분석법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, ESCALAB 250 equipped with an Al K_α X-ray source)을 통해 진행하였다. 전 기적 및 광학적 특성은 홀 효과 측정시스템(Hall-effect measurement, Ecopia, HMS-3000) 및 자외선-가시광선 분광광도계(ultravioletvisible(UV-vis) spectroscopy, Perkin-Elmer, Lambda-35)를 사용하여 각각 분석하였다. 전기화 학 및 전기변색 특성은 삼전극 시스템과 함께 전위차계 potentiostat/galvanostat(PGSTAT302N, FRA32M, Metrohm Autolab B.V., Netherlands)를 이용하여 측정하였다. 여기 서 삼전극 시스템은 작업전극(WO3 막), 기준전극(Ag wire), 상대전극(Pt wire)으로 구성하였으며 전해질은 propylene carbonate(C4H6O3, Aldrich)에 1 M lithium perchlorate(LiClO₄, Aldrich)을 혼합한 용액을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a-c)는 열처리 승온 속도에 따른 WO₃ 막의 표 면 형상 이미지를 보여준다. 열처리 승온 속도가 10 ℃/ min에서 제조된 샘플[Fig. 1(a)]은 미세한 입자(16.1-16.2 nm)로 구성된 매끄러운 표면 형성을 나타내는데, 이는 빠 른 승온 속도로 인해 막을 구성하는 입자가 성장할 시 간이 충분치 않았기 때문이다.¹⁴⁾ Fig. 1(b)에서 보이는 WO₃-5 경우는 승온 속도의 감소로 막을 구성하는 입자



Fig. 1. (a-c) Top-view and (d-f) cross-view FESEM images obtained from WO₃-10, WO₃-5, and WO₃-1, respectively.



Fig. 2. AFM images of WO₃-10, WO₃-5, and WO₃-1.

크기가 WO₃-10보다 약간 증가(26.2-26.4 nm)하였지만 여 전히 매끄러운 표면 형성을 유지하고 있다. 하지만 WO₃-1[Fig. 1(c)]는 느린 승온 속도로 인해 과도한 입자 성 장(52.1-52.8 nm)이 발생하여 표면 변형 및 미세 균열이 막 표면에 형성됨에 따라 거친 표면 형상을 보여준다.¹⁵⁾ 또한 막 두께는 WO₃-10의 경우 190.2-196.1 nm, WO₃-5의 경우 191.5-196.6 nm 및 WO₃-1의 경우 190.8-196.5 nm로 샘플들끼리 유사한 수치를 나타나며 이를 통해 열 처리 승온 속도의 변화는 형성된 막 두께에는 아무런 영 향을 미치지 않는 것을 확인하였다. 더욱이 열처리 승 온 속도에 따른 표면 형상 변화는 Fig. 2(a-c)의 원자력 간 현미경 이미지에서 자세히 보여준다. 열처리 승온 속 도가 느려 질수록 막을 구성하는 입자 크기가 증가하여 제곱평균 거칠기(*R*_{ms})가 WO₃-10의 경우 9.3 nm에서 WO₃-5의 경우 10.6 nm로 약간 증가하다가 WO₃-1에서는 과 도한 입자 성장으로 표면 변형이 발생하여 R_{ms} 가 13.6 nm로 크게 증가하게 되는데 이는 전기화학 반응 면적 을 향상시킬 수 있는 요인으로 작용할 수 있다.^{16,17} 따 라서 열처리 승온 속도에 따른 WO₃ 막의 형상 변화는 WO₃ 막의 전기화학 특성 변화를 야기하여 전기변색 특 성에 막대한 영향을 미칠 것이라 판단된다.

Fig. 3(a)는 WO₃-10, WO₃-5, WO₃-1의 XRD 회절 패 턴을 보여준다. 모든 샘플들은 23.1° 부근에서 넓고 완 만한 회절 피크가 공통적으로 나타나는데, 이는 비정질 구조를 갖는 WO₃의 형성을 의미한다. 일반적으로 비정 질 WO₃은 전해질과의 이온 교환이 효율적으로 발생되 는 열린 구조로 결정질 구조(2.00 × 10⁻⁸ cm²/s)와 비교해 서 빠른 확산계수(5.28 × 10⁻⁸ cm²/s)를 가지고 있어 전기 변색 소자의 성능 향상에 유리한 구조를 갖는다.¹⁸⁾ 하지 만 WO₃-1에서는 monoclinic 구조를 갖는 결정질 WO₃



Fig. 3. (a) XRD curve of WO₃-10, WO₃-5, and WO₃-1 and (b) XPS spectra obtained from W 4f of WO₃-5.

의 (002) 면에 해당하는 특징적인 회절 피크(23.2°)가 추 가적으로 약하게 나타나는데, 이는 느린 열처리 승온 속 도로 인해 WO, 결정 성장이 발생한 결과로 전기변색 성 능을 저하시키는 요인으로 작용할 수 있다. 또한 샘플 의 화학적 상태를 정확히 확인하기 위해 우리는 WO₃-5의 XPS 분석을 실시하였다. Fig. 3(b)에서 보여지는 W4f XPS 스펙트럼은 W4f72 경우 35.0 eV 및 W4f52 경우 37.1 eV에서 특징적인 피크가 나타나며, 이는 WO3 의 W⁶⁺의 결합 에너지에 의미한다.¹⁹⁾ 따라서 XRD 및 XPS 분석결과를 통하여 WO3 막의 성공적인 형성과 열 처리 승온 속도에 따른 구조적 변화를 확인할 수 있다. Fig. 4는 홀 효과 측정 시스템을 이용하여 측정한 모 든 샘플들의 전기전도도 결과를 보여준다. 열처리 승온 속도가 10에서 5 ℃/min 로 느려 질수록 WO3 막의 전 기전도도가 4.21 × 10⁻⁸ S/cm에서 4.56 × 10⁻⁸ S/cm로 증 가한다. 이는 WO3-5의 증가된 입자 크기로 인해 이온 확산거리가 짧아져서 전자 이동이 효율적으로 발생되었



기 때문이다.20) 하지만 열처리 승온 속도가 더욱 느려진

WO3-1에서는 입자 크기가 증가했음에도 불구하고 표면

Fig. 4. Electrical conductivity of WO₃-10, WO₃-5, and WO₃-1.

에 형성된 균열들로 인해 오히려 전기전도도가 4.28 × 10⁻⁸ S/cm로 감소하였다. 따라서 WO₃-5가 최적화된 열처 리 승온 속도에 의해 표면 변형 없는 매끈한 표면구조 를 형성함에 따라 빠른 전기전도도를 보였으며, 이러한 결과는 전기변색 소자의 성능 향상에 중요한 요소로 작 용할 것이다.

Fig. 5(a)은 전위차계를 이용하여 측정한 WO3 막의 순 환전압-전류 측정(cyclic voltammetry, CV) 그래프를 나 타낸다. 여기서 순환전압-전류 측정 그래프는 전기변색 과 정동안 발생한 전기화학 반응을 보여준다. 이를 위해 작 업전극으로 WO3 막, 기준전극으로 Ag wire, 상대전극 으로 Pt wire, 전해질로 1 M LiClO4 용액을 사용한 3 전극 시스템을 구축하였고 20 mV/s의 전류 속도로 -0.7 에서 1.0 V의 전압범위 내에서 측정을 진행하였다. 순환 전압-전류 측정 그래프[Fig. 5(a)]에서 정확히 드러나듯이 샘플들의 산화 및 환원 전류가 WO3-10에서 WO3-5로 갈 수록 점차 증가하는 거동을 보여준다. 이는 WO3 막을 구성하는 입자 크기 증가에 따른 증가된 전기화학 반응 사이트 의한 결과로 판단된다. 하지만 WO3-1에서 산화 및 환원 전류가 다시 감소하게 되는데 이는 비정질 구 조보다 낮은 확산계수를 갖는 결정질 WO₃의 부분적인 형성 때문으로 판단된다.²¹⁾ 따라서 WO₃-5는 비정질 구 조를 유지하면서 열처리 승온 속도의 감소에 따른 증가 된 입자 크기로 리튬이온과 전자와의 반응 사이트를 증 가시켜 우수한 전기화학 활성도를 나타낸다. 전기변색 소 자의 성능을 결정하는 핵심 기준으로 투과범위, 응답속 도 및 변색효율이 있다. 먼저 투과범위는 변색상태와 소 색상태 사이의 투과도 차이를 말하고 응답속도는 변색 상태에서 90% 소색 상태에 도달하는데 걸리는 시간으 로 정의한다.22) 이러한 전기변색 성능은 전기변색 소자 에 변색 및 소색상태를 연속적으로 가하면서 측정한 투 과도 결과로 확인할 수 있다. Fig. 5(b)는 60초 간격으 로 -0.7 V(변색상태)와 1.0 V(소색상태)을 반복적으로 가



Fig. 5. (a) CV curve of the samples measured using a three-electrode system in the potential range of -0.7 to 1.0 V at scan rate of 20 mV/s, (b) *in situ* optical transmittances at 633 nm traced in the potential of -0.7 (colored state) and 1.0 V (bleached state) for 60 s, and (c) variation of OD at 633 nm *vs*. the intercalated charge density.

Table 1. Summary of the EC performances for all samples.

Samples	Transmittance modulation (%)	Response speed (s)		$CE(am^2/C)$
		Colored state	Bleached state	
WO ₃ -10	39.2	18.7	14.3	27.7
WO ₃ -5	49.5	8.3	11.2	37.3
WO ₃ -1	45.1	8.7	18.5	30.8

하면서 633 nm에서 측정한 *in-situ* 투과도 그래프이다. Table 1에 정리된 것처럼 투과범위는 WO₃-10에서 WO₃-5로 갈수록 증가하다가 WO₃-1에서 다시 감소되는 경향 을 보인다. 투과범위는 전극의 전기화학 활성도에 의해 결정되는데, Fig. 5에서 확인한 순환전압-전류 측정 그래 프 결과와 정확하게 일치하여 WO₃-5가 가장 넓은 투과 범위를 나타낸다. 또한 응답속도의 경우 WO₃-5가 다른 샘플보다 빠른 성능을 보이는데, 이는 최적화된 열처리 승온 속도에 따른 증가된 전기전도도 특성에 의해 기인 된다고 판단된다.²³⁾ 더욱이 전기변색 소자의 CE값은 가 해진 전하량에 따라 변색되는 정도를 보여주는 성능인 자로 광 밀도 변화량(optical density, ΔOD)과 전하량 (charge density, Q/A)에 관한 식(2-3)으로 정의될 수 있다²⁴):

 $CE = \Delta OD/(Q/A)$ (2)

$$\Delta OD = \log(T_b/T_c) \tag{3}$$

여기서 T_b는 소색상태의 투과도 값 및 T_c는 변색상태 의 투과도 값을 의미한다. Fig. 5(c)에 서 보이듯이 열 처리 승온 속도가 느려질수록 샘플의 CE값이 WO₃-10 의 경우 27.7 cm²/C에서 WO₃-5의 경우 37.3 cm²/C으로 증가하다가 WO₃-1에서 30.8 cm²/C로 다시 감소하는 경 향을 나타낸다. 결과적으로 WO₃-5에서 가장 높은 CE 값 을 보여주며, 이는 주어진 전하량에서 투과범위가 크게 증가한 결과에 기인하게 된다. 따라서 WO₃-5은 다른 샘 플들보다 우수한 전기변색 성능들(투과범위 49.5%, 변 색상태에서 응답속도 8.3초, 소색상태에서 응답속도 11.2 초 및 CE값 37.3 cm²/C)을 나타냈으며, 이는 최적화된 열처리 승온 속도에 의해 표면 변형 없이 입자 크기가 증가된 균일한 막을 형성하여 향상된 전기전도도와 전 기화학 활성도를 야기한 결과에 의해 기인한다.

4. 결 론

본 연구에서는 스핀코팅법을 이용하여 전기변색 소자 에 적용 가능한 WO3 막을 제조하였으며, 제조 시 열처 리 승온 속도를 10, 5 및 1 ℃/min으로 제어하여 그들 의 전기변색 성능을 최적화하였다. 표면 형상 이미지 결 과에서 열처리 승온 속도가 10 ℃/min일 경우에는 형성 된 막이 미세한 입자로 구성되어 상대적으로 느린 전기 전도도를 보이지만 열처리 승온 속도가 5℃/min로 감소 함에 따라 표면 균열 없이 막을 구성하는 입자가 성장 하게 되어 전기전도도 및 전기화학 활성도가 증가하는 결과를 확인하였다. 하지만 열처리 승온 속도가 1 ℃/min 에서는 과도한 입자 성장이 발생하여 거친 표면 형상이 나타나고 더불어 느린 열처리 승온 속도로 인해 결정 성 장이 발생하여 확산계수가 비정질 구조보다 낮은 결정 질 WO, 상이 부분적으로 형성하게 되어 전기변색 성능 을 감소시키는 요인으로 작용하였다. 결과적으로 WO3-5가 다른 샘플들에 비해 우수한 전기변색 성능들(투과범 위 49.5 %, 변색상태에서 응답속도 8.3초, 소색상태에서 응답속도 11.2초 및 CE값 37.3 cm²/C)을 보였으며, 이는 표면 변형 없이 입자 크기가 증가된 균일한 막을 형성 하여 향상된 전기전도도와 전기화학 활성도를 야기한 최

적화된 열처리 승온 속도에 의한 결과로 판단된다. 따 라서 본 논문의 최적화된 열처리 승온 속도로 제조된 WO₃ 막은 전기변색 성능향상을 위한 효과적인 연구결 과로 제안될 수 있다.

Acknowledgment

This study was financially supported by the Research Program funded by the Seoul National University of Science and Technology.

References

- M. Layani, P. Darmawan, W. L. Foo, L. Liu, A. Kamyshny, D. Mandler, S. Magdassi and P. S. Lee, Nanoscale, 6, 4572 (2014).
- H. Li, G. Shi, H. Wang, Q. Zhang and Y. Li, J. Mater. Chem. A, 2, 11305 (2014).
- 3. G. J. Stec, A. Lauchner, Y. Cui, P. Nordlander and N. J. Halas, ACS Nano, **11**, 3254 (2017).
- 4. J. R. Platt, J. Chem. Phys., 34, 862 (1961).
- 5. G. Cai, J. Wang and P. S. Lee, Acc. Chem. Res., 49, 1469 (2016).
- E. Khoo, P. S. Lee and J. Ma, J. Eur. Ceram. Soc., 30, 1139 (2010).
- M. Barawi, L. D. Trizio, R. Giannuzzi, G. Veramonti, L. Manna and M. Manca, ACS Nano, 11, 3576 (2017).
- Y. Li, D. Chen and R. A. Caruso, J. Mater. Chem. C, 4, 10500 (2016).
- 9. P. Porkodi, V. Yegnaraman and D. Jeyakumar, Mater.

Res. Bull., 41, 1476 (2006).

- M. Caiado, A. Machado, R. N. Santos, I. Matos, I. M. Fonseca, A. M. Ramos, J. Vital, A. A. Valente and J. E. Castanheiro, Appl. Catal., A, 451, 36 (2013).
- 11. T. Brezesinski, D. F. Rohlfing, S. Sallard, M. Antonietti and B. M. Smarsly, Small, **2**, 1203 (2006).
- 12. R. Mukherjee and P. P. Sahay, J. Alloys Compd., 660, 336 (2016).
- S. R. Bathe and P. S. Patil, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 91, 1097 (2007).
- L. A. Stanciu, V. Y. Kodash and J. R. Groza, Metall. Mater. Trans. A, **32A**, 2633 (2001).
- Y. M. Hunge, M. A. Mahadik, S. S. Kumbhar, V. S. Mohite, K. Y. Rajpure, N. G. Deshpande, A. V. Moholkar and C. H. Bhosale, Ceram. Int., 42, 789 (2016).
- B.-R. Koo, K.-H. Kim and H.-J. Ahn, Appl. Surf. Sci., 453, 238 (2018).
- 17. B.-R. Koo and H.-J. Ahn, Nanoscale, 9, 17788 (2017).
- S. Burkhardt, M. T. Elm, B. Lani-Wayda, P. J. Klar, Adv. Mater. Interfaces, 5, 1701587 (2018).
- H. Song, Y. Li, Z. Lou, M. Xiao, L. Hu, Z. Ye and L. Zhu, Appl. Catal., B, 166-167, 112 (2015).
- R. S. Vemuri, K. K. Bharathi, S. K. Gullapalli and C. V. Ramana, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2, 2623 (2010).
- 21. M. L. Hitchman, Thin Solid Films, 61, 341 (1979).
- 22. K. Wang, P. Zeng, J. Zhai and Q. Liu, Electrochem. Commun., 26, 5 (2013).
- J. Zhu, S. Wei, M. Alexander, T. D. Dang, T. C. Ho and Z. Guo, Adv. Funct. Mater., 20, 3076 (2010).
- C.-K. Wang, C.-K. Lin, C.-L. Wu, S. Brahma, S.-C. Wang and J.-L. Huang, Ceram. Int., 39, 4293 (2013).