텅스텐산화물 막의 균일한 표면 형상에 의한 향상된 전기변색 성능

김규호 1 · 구본율 2 · 안효진 1,2†

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

Enhanced Electrochromic Performance by Uniform Surface Morphology of Tungsten Oxide Films

Kue-Ho Kim¹, Bon-Ryul Koo² 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

(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 전압에 따라 가역적으로 투과도, 반사도, 흡수도와 같은 광학적 특성을 변화시킬 수 있는 소자로 낮은 전력소모, 안정적인 메모리 효과 등과 같은 장점들로 인해 스마트윈도우, 평면 표시 소자, 사이드미러, 기능성 유리 등에폭 넓게 응용되고 있다. 1-3) 전기변색 소자는 변색재료의산화-환원 상에 따른 밴드갭의 변화에 의해 그들이 빛을 흡수할 수 있는 파장 영역을 가역적으로 조절하여 소자의 광학적인 특성을 제어하는 메커니즘을 갖는다. 4) 일반적으로 전기변색 소자는 2개의 변색재료, 2개의 투명

전도성 산화물 재료, 전해질 재료가 5층의 적층 구조로 구성되어 있다. 이 여기서 변색재료는 주어진 전압에 의해 금속 이온이 그들 내부로 주입되어 광학적 특성이 변화하게 되므로 전기변색 소자의 성능을 결정짓는 핵심적인 구성요소로 작용한다. 이 일반적으로 변색재료는 음의전압이 인가되었을 때 색이 발현되는 거동을 보이는 환원변색재료와 양의 전압이 인가되었을 때 색이 발현되는 거동을 보이는 한원변색재료와 당의전압이 인가되었을 때 색이 발현되는 거동을 보이는 산화변색재료로 구분되며, 환원변색재료는 대표적으로 텅스텐산화물, 티타늄산화물, 몰리브덴산화물 등이 산화변색재료는 대표적으로 니켈산화물, 이리듐산화물 등이 있다. 이 중에서 텅스텐산화물은 변색효율(coloration efficiency)이 가장 높고 저가격이면서 인

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

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creative-commons.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.

[†]Corresponding author

[©] Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

체에 무해하고 화학적으로 안정하여 가장 대표적인 환원변색재료로 널리 사용되고 있으며, 가해진 전압에 의해 금속 이온이 WO₃ 격자에 삽입 및 탈리됨에 따라 산화상에서는 투명한색을 환원상에서는 짙은 푸른색을 구현할 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 최적화하였다. 스핀코팅법은 가격이 저렴하고 공정이 단순하여쉽게 응용될 수 있다는 장점이 있는 공정이기에 본 연구에서 활용하였다. 또한 우리는 열처리 승온 속도에 따른 텅스텐산화물 막의 형태적, 구조적 및 전기화학적 특성을 분석하여 전기변색 성능의 향상 메커니즘을 규명하였다.

2. 실험 방법

WO₃ 막은 2×2.5 cm 상용 fluorine-doped tin oxide (FTO) 기판 위에 스핀코팅법을 이용하여 제조하였다. 먼저 상용 FTO 기판을 아세톤, 에탄을 및 증류수로 각각 15분씩 초음파처리 하여 세척하였다. WO₃ 막 코팅을 위한 졸 용액은 2-propanol[(CH₃)₂CHOH, Aldrich]에 10 wt% tungsten(VI) chloride(WCl₆, Aldrich)를 3시간 동안 상온에서 혼합하여 준비하였다. 그런 다음 준비된 졸용액을 상온, 상압에서 2,000 rpm으로 30초간 스핀코팅을 2회 반복 진행한 후 박스로(box furnace) 300 ℃의대기 분위기에서 1시간 동안 열처리하여 WO₃ 막을 제조하였다. 이 때 열처리 승온 속도에 따른 전기변색 성능을 최적화하기 위해 승온 속도를 10,5 및 1 ℃/min로 체계적으로 제어하여 3종류의 WO₃ 막을 제조하였으며 본 논문에서 WO₃-10, WO₃-5, WO₃-1로 각각 표기하였다.

제조된 WO, 막의 표면 형상을 분석하기 위하여 주사 전자현미경(field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM, Hitachi S-4800)과 원자력간 현미경(atomic force microscopy, AFM, diDimensionTM 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(WO, 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 WO_3 막의 표면 형상 이미지를 보여준다. 열처리 승온 속도가 $10\,^{\circ}\text{C/min}$ 에서 제조된 샘플[Fig. 1(a)]은 미세한 입자($16.1-16.2\,^{\circ}$ nm)로 구성된 매끄러운 표면 형성을 나타내는데, 이는 빠른 승온 속도로 인해 막을 구성하는 입자가 성장할 시간이 충분치 않았기 때문이다. 14 Fig. 1(b)에서 보이는 WO_3-5 경우는 승온 속도의 감소로 막을 구성하는 입자

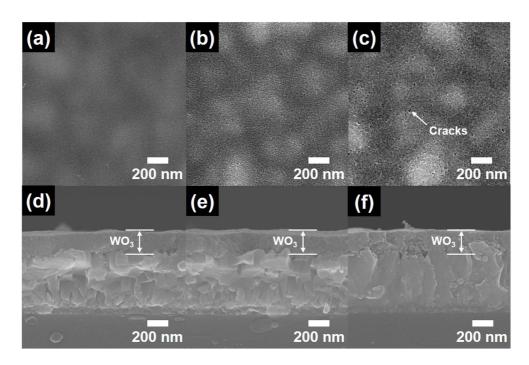


Fig. 1. (a-c) Top-view and (d-f) cross-view FESEM images obtained from WO₃-10, WO₃-5, and WO₃-1, respectively.

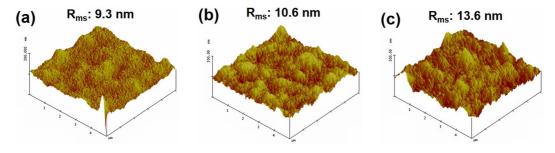


Fig. 2. AFM images of WO_3 -10, WO_3 -5, and WO_3 -1.

크기가 WO₃-10보다 약간 증가(26.2-26.4 nm)하였지만 여전히 매끄러운 표면 형성을 유지하고 있다. 하지만 WO₃-1[Fig. 1(c)]는 느린 승온 속도로 인해 과도한 입자 성장(52.1-52.8 nm)이 발생하여 표면 변형 및 미세 균열이막 표면에 형성됨에 따라 거친 표면 형상을 보여준다. [5] 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 열처리 승온 속도의 변화는 형성된 막 두께에는 아무런 영향을 미치지 않는 것을 확인하였다. 더욱이 열처리 승온 속도에 따른 표면 형상 변화는 Fig. 2(a-c)의 원자력간 현미경 이미지에서 자세히 보여준다. 열처리 승온 속도가 느려 질수록 막을 구성하는 입자 크기가 증가하여제곱평균 거칠기($R_{\rm ms}$)가 WO₃-10의 경우 9.3 nm에서 WO₃-5의 경우 10.6 nm로 약간 증가하다가 WO₃-1에서는 과

도한 입자 성장으로 표면 변형이 발생하여 $R_{\rm ms}$ 가 13.6 nm로 크게 증가하게 되는데 이는 전기화학 반응 면적을 향상시킬 수 있는 요인으로 작용할 수 있다. $^{16,17)}$ 따라서 열처리 승온 속도에 따른 WO_3 막의 현상 변화는 WO_3 막의 전기화학 특성 변화를 야기하여 전기변색 특성에 막대한 영향을 미칠 것이라 판단된다.

Fig. 3(a)는 WO₃-10, WO₃-5, WO₃-1의 XRD 회절 패턴을 보여준다. 모든 샘플들은 23.1° 부근에서 넓고 완만한 회절 피크가 공통적으로 나타나는데, 이는 비정질 구조를 갖는 WO₃의 형성을 의미한다. 일반적으로 비정질 WO₃은 전해질과의 이온 교환이 효율적으로 발생되는 열린 구조로 결정질 구조(2.00 × 10⁻⁸ cm²/s)와 비교해서 빠른 확산계수(5.28 × 10⁻⁸ cm²/s)를 가지고 있어 전기변색 소자의 성능 향상에 유리한 구조를 갖는다. ¹⁸⁾ 하지만 WO₃-1에서는 monoclinic 구조를 갖는 결정질 WO₃

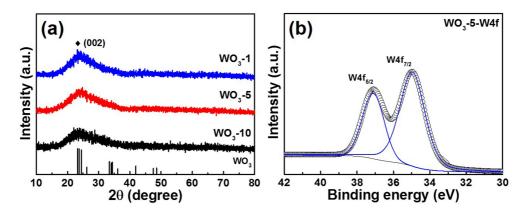


Fig. 3. (a) XRD curve of WO₃-10, WO₃-5, and WO₃-1 and (b) XPS spectra obtained from W 4f of WO₃-5.

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 WO₂-5의 XPS 분석을 실시하였다. Fig. 3(b)에서 보여지는 W4f XPS 스펙트럼은 W4f_{7/2} 경우 35.0 eV 및 W4f_{5/2} 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 °C/min 로 느려 질수록 WO, 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

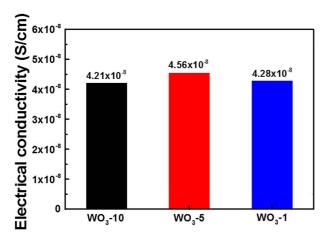
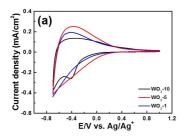
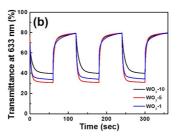


Fig. 4. Electrical conductivity of WO₃-10, WO₃-5, and WO₃-1.

에 형성된 균열들로 인해 오히려 전기전도도가 4.28 × 10^{-8} S/cm로 감소하였다. 따라서 $WO_{3^{-}}$ 5가 최적화된 열처리 승온 속도에 의해 표면 변형 없는 매끈한 표면구조를 형성함에 따라 빠른 전기전도도를 보였으며, 이러한 결과는 전기변색 소자의 성능 향상에 중요한 요소로 작용할 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 WO₂-1에서 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





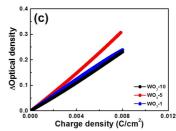


Fig. 5. (a) CV curve of the samples measured using a three-electrode system in the potential range of -0.7 to 1.0 V at scan rate of 20 mV/s, (b) in situ optical transmittances at 633 nm traced in the potential of -0.7 (colored state) and 1.0 V (bleached state) for 60 s, and (c) variation of OD at 633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

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

Samples	Transmittance modulation (%)	Response speed (s)		CE (cm ² /C)
		Colored state	Bleached state	CE (CIII /C)
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 $WO_3\text{-}10$ 에서 $WO_3\text{-}5$ 로 갈수록 증가하다가 $WO_3\text{-}1$ 에서 다시 감소되는 경향을 보인다. 투과범위는 전극의 전기화학 활성도에 의해결정되는데, Fig. 5에서 확인한 순환전압-전류 측정 그래프 결과와 정확하게 일치하여 $WO_3\text{-}5$ 가 가장 넓은 투과범위를 나타낸다. 또한 응답속도의 경우 $WO_3\text{-}5$ 가 다른 샘플보다 빠른 성능을 보이는데, 이는 최적화된 열처리 승온 속도에 따른 증가된 전기전도도 특성에 의해 기인된다고 판단된다. 23 더욱이 전기변색 소자의 CE값은 가해진 전하량에 따라 변색되는 정도를 보여주는 성능인자로 광 밀도 변화량(optical density, Δ OD)과 전하량 (charge density, Q/A)에 관한 식(2-3)으로 정의될 수있다 24 :

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

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

여기서 T_b 는 소색상태의 투과도 값 및 T_c 는 변색상태의 투과도 값을 의미한다. Fig. 5(c)에 서 보이듯이 열처리 승온 속도가 느려질수록 샘플의 CE값이 WO_3 -10의 경우 27.7 cm²/C에서 WO_3 -5의 경우 37.3 cm²/C으로 증가하다가 WO_3 -1에서 30.8 cm²/C로 다시 감소하는 경향을 나타낸다. 결과적으로 WO_3 -5에서 가장 높은 CE 값을 보여주며, 이는 주어진 전하량에서 투과범위가 크게 증가한 결과에 기인하게 된다. 따라서 WO_3 -5은 다른 샘플들보다 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 전기화학 활성도를 야기한 결과에 의해 기인한다.

4. 결 론

본 연구에서는 스핀코팅법을 이용하여 전기변색 소자 에 적용 가능한 WO, 막을 제조하였으며, 제조 시 열처 리 승온 속도를 10, 5 및 1 °C/min으로 제어하여 그들 의 전기변색 성능을 최적화하였다. 표면 형상 이미지 결 과에서 열처리 승온 속도가 10 °C/min일 경우에는 형성 된 막이 미세한 입자로 구성되어 상대적으로 느린 전기 전도도를 보이지만 열처리 승온 속도가 5°C/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°C/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 WO;-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. 따라서 본 논문의 최적화된 열처리 승온 속도로 제조된 WO_3 막은 전기변색 성능향상을 위한 효과적인 연구결과로 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).
- 2. 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).
- 7. 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).
- 13. S. R. Bathe and P. S. Patil, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **91**, 1097 (2007).
- 14. 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).
- 18. 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).
- 23. J. Zhu, S. Wei, M. Alexander, T. D. Dang, T. C. Ho and Z. Guo, Adv. Funct. Mater., **20**, 3076 (2010).
- 24. C.-K. Wang, C.-K. Lin, C.-L. Wu, S. Brahma, S.-C. Wang and J.-L. Huang, Ceram. Int., **39**, 4293 (2013).