

전기화학적 제조를 통한 나노다공성 텅스텐 산화물 성장의 전열처리 영향

김선미 · 김경민 · 최진섭*

인하대학교 화학공학과

(2011년 7월 18일 접수 : 2011년 7월 29일 채택)

The Effects of Pre-Annealing on Electrochemical Preparation for Nanoporous Tungsten Oxide Films

Sunmi Kim, Kyungmin Kim, and Jinsub Choi*

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received July 18, 2011 : Accepted July 29, 2011)

초 록

본 연구에서는 텅스텐 금속박막을 200°C에서부터 600°C의 온도 구간에서 전열처리 (Pre-annealing) 한 후에, 빛의 조사 유무에 따라 양극산화를 진행하여 생성된 텅스텐 산화물의 표면과 두께에 대해 관찰하였다. 결과적으로 6시간의 동일한 반응시간 동안, 400°C에서 전열처리 한 후에 빛의 조사 없이 양극산화 하였을 때, 1.83 μm 두께의 텅스텐 산화물을 제조할 수 있는 것을 발견하였다. 더욱이 전열처리를 하게 되면 더 두꺼운 산화물을 제조 할 수 있으나, 빛을 조사하게 되면 전열처리에 의해 생성된 산화물을 결정화시켜 오히려 산화물 성장에 방해가 되었다. 이러한 차이점에 대해 결정구조 및 메커니즘에 근거하여 설명하였다.

Abstract : We describe that the surface and thickness of nanoporous WO_3 fabricated by both light-induced and light-absent anodization are affected by pre-annealing process from 200°C to 600°C. As a result, the nanoporous WO_3 with a thickness of 1.83 μm can be achieved by anodization for 6 hours after pre-annealing at 400°C without illumination of light. Moreover, the thickness of nanoporous WO_3 fabricated by pre-annealing is thicker than that of WO_3 prepared by non-annealing process. However, the light illumination during anodization leads to convert the crystalline structure obtained by pre-annealing, which interfere the growth of nanoporous WO_3 . In this paper, we discuss about the growth mechanism of these different nanoporous WO_3 films.

Keywords : Pre-annealing, Light-induced anodization, Tungsten oxide

1. 서 론

텅스텐 산화물은 고유한 물리적, 화학적 성질로 인하여 물 분해, 전기변색 소자¹⁻³⁾, 화학전지⁴⁾ 등의 여러 분야에 연구되고 있다. 특히, 2.6~2.8 eV 비교적 낮은 Band gap

energy를 갖기 때문에 자외선 (UV light) 영역뿐 아니라 가시광선 (visible light) 영역에서도 높은 광반응을 나타내는 것으로 알려져 있다.⁵⁾ 뿐만 아니라, 산성용액에서의 부식에 대한 화학적 안정성을 가진다. 이러한 광전기화학적 반응에서의 강점을 이용하여 물 분해 장치의 전극으로써 큰 관심을 받고 있다.⁶⁻¹⁰⁾

제조방법으로는 CVD (chemical vapor deposition),¹¹⁾

*E-mail: jinsub@inha.ac.kr

열증착법 (thermal evaporation),^{12,13} 졸-겔 코팅 (sol-gel coating),^{14,15} 양극산화 (anodization)¹⁶⁻²¹ 등이 있으며, 이 중 양극산화는 경제적이며 나노 구조 제어에 용이한 방법이다. 양극산화는 금속에 전압을 인가하여 전기화학적으로 금속 표면을 산화시키는 과정으로 나노 와이어, 나노 튜브 등의 다양한 형태를 갖는 나노 구조를 만들 수 있으며, 이러한 나노 구조는 태양 전지, 가스 센서 등 다양한 분야에 응용되고 있다. 앞선 분야에 효율적으로 응용시키기 위해서 나노 구조 형성뿐만 아니라, 산화막의 두께를 제어하고 성장시키기 위한 방법이 연구되고 있다. 이를 위해 결정면을 형성하기 위한 방법으로 열처리 (annealing)법을 사용하는데,²²⁻²⁴ 이는 산화막이 비정질 (amorphous)이 아니라 결정체 (crystallization)를 갖게 되면 산성용액 내에서의 용출이 최소화되어 안정적이기 때문이다.²⁴ 본 연구팀에서는 결정체 형성을 위한 방법으로 열처리 외에 빛의 조사법을 이용하였고, 이를 통한 텅스텐 산화물의 성장에 대해 연구하였다.²⁵

본 연구에서는 빛의 조사 유무 뿐 아니라, 열처리가 텅스텐 산화물의 성장에 미치는 영향을 조사하고 비교 분석하였다. 텅스텐 산화물을 온도별 열처리를 한 후에, 양극산화를 진행하여 표면에 형성되는 산화물에 대한 영향을 FE-SEM, XRD를 이용하여 분석하고, 이를 바탕으로 열처리 하지 않은 산화물과 비교하여 전열처리로 인한 양극산화를 통한 산화물 형성의 메커니즘에 대해 설명하였다 이를 바탕으로 향후 물 분해, 배터리 등의 에너지 재료로써 응용하고자 한다.

2. 실험방법

나노 구조의 텅스텐 산화물을 제조하기 위하여, 텅스텐 호일 (두께 = 0.3 mm, 순도 99.95%)에 양극산화를 하였다. 우선, 텅스텐 호일을 세척하기 위해 아세톤용액, iso-propanol, 증류수로 차례대로 초음파 세척기를 사용하여 10분간 세척해주고 질소기체로 건조시켰다. 양극산화 하기 전에 텅스텐 호일에 대한 열처리는 각각 200, 400, 600°C에서 Ar 분위기에서 5시간 동안 진행하였다. 또한, 실험 온도는 95°C를 유지하였고, 50 V의 일정한 전압을 인가하여 6시간 동안 150 W Xe lamp (LS-150-Xe, ABET TECHNOLOGIES)의 빛을 조사하거나, 조사해 주지 않으면서 동시에 양극산화하였다. Lee 등에 의해 보고되었듯이,²⁶ 전해질은 10 wt% K_2HPO_4 /glycerol의 무수용액을 사용하였다. 수분을 제거하기 위해, 양극산화 전에 180°C에서 3시간 동안 가열시킨 후에 95°C로 온도를 내렸다.

Power supply (SourceMeter 2400, Keithley)와 컴퓨터를 사용하여 1 cm²의 텅스텐 호일을 working 전극, Pt는 counter 전극으로 하는 2-전극 장치를 사용하였

다. 양극산화를 통해 제조된 나노다공성 구조의 텅스텐 산화물을 증류수와 iso-propanol 로 세척하고 질소기체로 건조시켰다. 양극산화된 텅스텐 산화물의 특징은 전계 방출 주사전자 현미경 (FE-SEM, 4300S, Hitachi, Japan)으로 표면과 단면의 모양과 크기를 관측하였다. 또한, 결정구조는 X선 회절분석 (X-ray diffraction, XRD, Rigaku D/max-RB, Japan)을 통해 얻었다. Cu K α radiation source ($\lambda = 0.1542$ nm)가 장착되어 있는 Rigaku 회절분석기를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 열처리를 하지 않은 텅스텐과 200, 400 그리고 600°C에서 전열처리 한 텅스텐 호일을 각각 빛을 조사하지 않거나 (a-d), 조사 하면서 (e-h) 6시간 동안 양극산화로 제조한 텅스텐 산화물 표면의 모습이다. 특히, 전열처리를 하지 않은 텅스텐 산화물 (Fig. 1(a, e))의 표면은 흡사 화산 분화구 모양처럼 용출이 일어난 면에

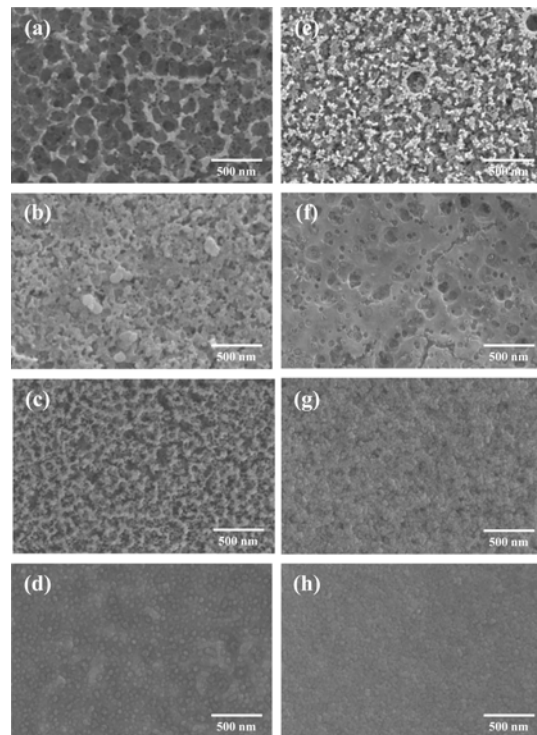


Fig. 1. Top view of SEM images of nanoporous WO_3 prepared at 50 V with 95°C without ((a)-(d)) or with ((e)-(h)) light source of 150 W Xe lamp after pre-annealing. (Pre-annealing temperature : (a) non annealing, (b) 200, (c) 400, and (d) 600°C without light source and (e) non annealing, (f) 200, (g) 400, and (h) 600°C with light source).

단계적으로 다시 용출이 된 모양임을 알 수 있으며, 더욱이 전열처리를 한 텅스텐 산화물보다 용출이 더 일어난 것을 확인 할 수 있다. 이는 열처리로 인하여 생성된 얇은 산화막이 표면의 용출을 최소화시키는 것으로 보인다. 또한, 200°C의 같은 온도로 열처리를 한 샘플을 비교하였을 때 (Fig. 1(b, f)), 빛을 조사하며 제조한 산화물 (Fig. 1(f))의 표면은 빛을 조사하지 않은 샘플 (Fig. 1(b))에 비해 표면에서의 용출이 거의 일어나지 않은 것으로 보이며, 표면 곳곳에 균열이 있는 것을 알 수 있다. 이는 전열처리로 인하여 생성된 산화막에 빛의 조사 및 양극산화가 진행되면서, 산화물이 성장하기 위해 이온이 침투되어 발생한 저항력 (Stress) 이 원인이 되는 것으로 보인다. 400°C에서 전열처리 한 후에 빛의 조사 없이 양극산화한 산화물 Fig. 1(c)의 표면이 빛의 조사가 동시에 이루어진 산화물 Fig. 1(g)의 표면보다 용출이 많이 일어난 것으로 보아, 전열처리로 인한 산화막 형성에도 오히려 양극산화 진행이 활발하게 일어난다고 있음을 알 수 있다. 그러나 온도가 600°C로 높아

지게 되면 산화막 표면이 작은 알갱이로 이루어져 있으며 용출은 거의 일어나지 않은 것을 볼 수 있다. (Fig. 1(d, h))

Fig. 2는 열처리 온도에 따른 FE-SEM의 단면 분석을 통해 두께를 측정된 사진이다. 전열처리 온도에 따른 두께 변화는 Fig. 3에 그래프로 도식하였다. 열처리를 하지 않은 텅스텐 산화물의 경우, 빛을 조사한 샘플이 빛을 조사하지 않은 샘플보다 0.19 μm 의 더 두꺼운 산화물 층을 가지고 있다. 이는 앞선 연구에서 확인하였다시피, 빛을 조사하면 표면 위층의 일정 부분이 결정화되어 상대적으로 산성용액에 의해 용출되지 않는 것이다. 선행 연구에서는 열처리를 하지 않고 양극산화시의 빛을 조사 유무에 따른 두께 변화를 시간에 따라 관찰 하였다. 빛을 가하게 되면 앞서 말한 표면 위층에 결정화된 텅스텐 산화물이 생성되어 산성용액에 대해 보호되기 때문에, 시간에 따라 두께는 일직선으로 증가하지 않고 “S 자” 형태로 증가함을 알았다. 이에 반해 빛을 가하지 않으면 시간에 따라 두께는 서서히 증가하는, 일종의 직선형으로 증가함을 알 수 있었다. 그러나 본 연구에서는 양극산화 전의 열처리의 영향을 알아 보고자 실험을 진행하였고, 결과적으로 산화막의 두께는 정반대의 양상을 나타내며 오히려 빛을 가한 샘플이 더 작은 두께를 가지는 것을 볼 수 있다. 열처리 후에 빛을 가하지 않는 경우 (A~D), 200, 400°C로 열처리 했을 때는 두께가 0.93, 1.83 μm 로 증가하였지만, 열처리 온도가 600°C로 더 높아지게 되면 두께는 0.99 μm 로 감소함을 알 수 있다. 또한, 빛을 가한 경우를 보게 되면 (A'~D') 열처리 온도 400°C까지 두

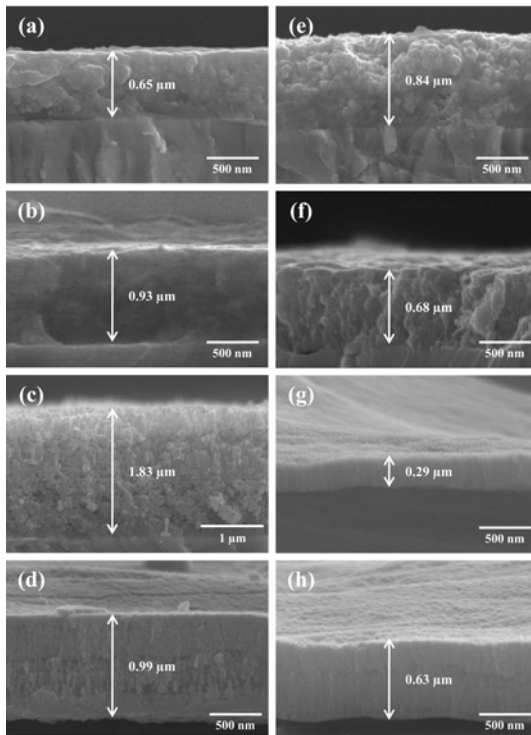


Fig. 2. Cross-sectional SEM images of nanoporous WO_3 prepared at 50 V with 95°C without((a)~(d)) or with((e)~(h)) light source of 150 W Xe lamp after pre-annealing. (Pre-annealing temperature : (a) non annealing, (b) 200, (c) 400, and (d) 600°C without light source and (e) non annealing, (f) 200, (g) 400, and (h) 600°C with light source).

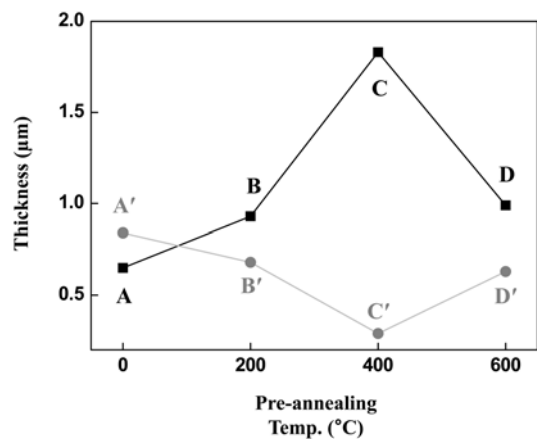


Fig. 3. Thickness variations of anodic WO_3 at different pre-annealing temperatures. (■ : without illumination, ● : with illumination during anodization)

께가 0.29 μm 까지 현저히 감소하다가 600°C 에서는 다시 0.34 μm 증가하여 0.63 μm 의 두께를 가짐을 볼 수 있다. 이러한 열처리 온도에 따른 두께 변화에 대한 메커니즘을 설명하기 위해 Fig. 4에 그림으로 표현하였다.

Fig. 4(A)는 열처리를 하지 않은 샘플로, 표면의 용출이 더욱 활발히 일어나 나노 다공성 구조를 가지는 산화물이 생성되었다. 이는 표면 사진 (Fig 1(a))에서도 확인 할 수 있다. 뿐만 아니라, 일반적으로 열처리를 하지 않은 경우보다는 열처리를 한 경우가 산화막이 더 고르고 두껍게 성장하며 결정 사이즈가 커진다고 알려져 있다.²⁷⁾ 이를 바탕으로 400°C까지 열처리한 산화물 (Fig. 4(A-C))은 최상위층인 P-WO₃ (전열처리 (Pre-annealing)에 의해 생성된 WO₃)의 두께가 증가하면서 표면의 용출이 최소화되어, 양극산화를 통한 비정질 산화물 (A-WO₃, 양극산화 (anodization)에 의해 생성된 WO₃) 성장과 함께 전체적인 산화물의 두께가 증가하는 것이다. 그러나 P-WO₃가 너무 두꺼워지면 A-WO₃ 형성에 필요한 산성용액내의 이온이 뚫고 들어가기 힘들어져 산화막의 두께는 감소하는 것이다. 이와 반대로, 빛을 조사하면서 양극산화한 산화물 (Fig. 4(A'-D'))은 전처리 온도가 증가할수록 전체적인 텅스텐 산화물의

두께가 감소하다가 증가함을 나타낸 것으로 이는 Fig. 3에서도 명시되었다. 전열처리를 하기 전에도 빛의 조사로 인해 최상위층에 결정성을 가지는 산화물이 형성이 되어 빛을 조사하지 않은 산화물 (Fig. 4(A)) 보다 더 두꺼운 0.84 μm 의 산화막이 형성되었다. 그러나 전열처리를 하게 되면 P-WO₃ 형성에 빛의 조사로 인한 결정화 효과가 더해져 오히려 A-WO₃ 산화막이 더딘 성장을 보이는 것이다. 600°C에서는 P-WO₃의 결정 사이즈가 증가함에 따라 결정 경계에 생기는 균열이 용액 내의 이온이 침투할 수 있는 공간을 제공함으로써 A-WO₃ 산화막 성장을 돕는 것이다.

Fig. 5는 전열처리를 하지 않은 텅스텐 호일과 온도별 열처리를 하여 빛을 조사하지 않거나 (a), 조사하면서 (b) 양극산화한 텅스텐 산화물의 XRD를 분석한 그림이다. 빛을 조사하지 않은 경우, 전열처리를 하지 않

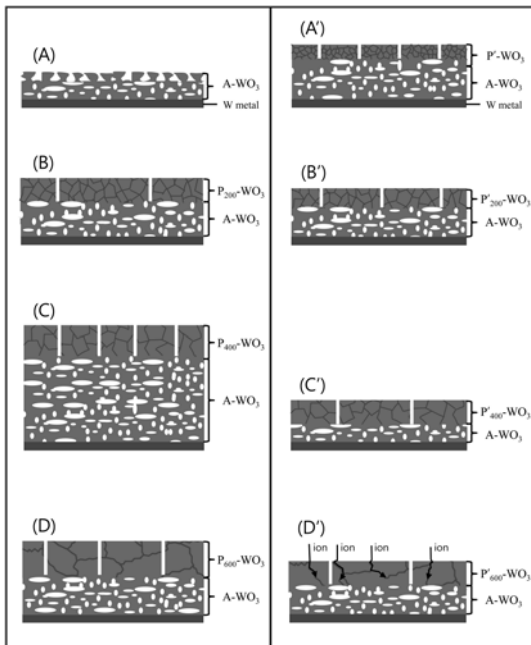


Fig. 4. Schematic diagram of thickness variations of anodic WO₃ at different pre-annealing temperatures. ((A, B, C, D) : without illumination, (A', B', C', D') : with illumination during anodization)

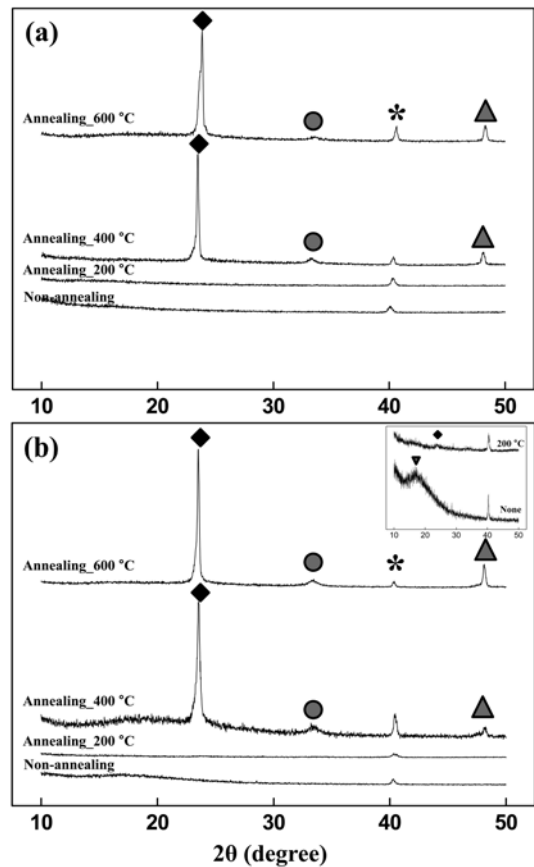


Fig. 5. XRD patterns of WO₃ films prepared at 50 V at 95°C after different pre-annealing temperatures : (a) without illumination, (b) with illumination during anodization. (* : W(110), ◆ : WO₃ (020), ● : WO₃ (022), ▲ : WO₃ (004)) Note that the insets show the enlarged patterns.

으면 양극산화 후에도 텅스텐 산화물의 결정면이 나타나지 않았으며, 전열처리 온도 200°C에서도 특별한 결정면이 나타나지 않았다. 그러나 열처리 온도가 높을수록 산화막의 두께가 증가할 뿐 아니라 결정면에도 영향을 미치게 되는데, 400°C에서 2θ값 23.5, 33.26 그리고 47.25도에서 각각 WO₃ (020), (022), (004) 면이 나타났으며, 600°C에서도 마찬가지로 같은 피크가 나타난다. 따라서 열처리 온도가 400°C 이상이 되면서 텅스텐 산화물의 결정면 생성에 변화가 보임을 확인할 수 있다. 이러한 결정면의 변화는 앞선 말한 산화물의 두께와도 연관 지을 수 있다. 전열처리를 하지 않거나 400°C까지는 결정면이 생성되지 않기 때문에 전체적인 산화막의 두께가 증가하는 현상을 보인다 (Fig. 4(A-C)). 그러나 400°C 부터 결정면이 나타나기 시작하여 600°C로 전열처리한 산화막의 두께가 감소하였다. 또한, 빛을 조사하면서 양극산화를 진행한 텅스텐 산화물 (b)의 경우도 마찬가지로 각각 WO₃ (020), (022), (004) 면이 나타난 것으로 보아, 결정면 형성에 전열처리가 영향을 미친 것을 알 수 있다. 더불어 빛을 조사하면 열처리를 하지 않아도 2θ값 18도에서 WO₃ (110) 결정면이 형성되는 것을 앞선 연구를 통해 확인하였고,²⁵⁾ 200°C로 열처리 후에 빛을 조사한 양극산화의 경우에도 WO₃ (020)면이 형성되었다. 빛을 조사하지 않은 경우와 비교하여 낮은 온도 (~200°C)에서 열처리한 후에 빛을 조사하며 양극산화하면 P-WO₃ 산화막이 더욱 단단해져서 이온의 침투를 어렵게 하여 양극산화로 인한 산화막, A-WO₃의 온도 증가에 따른 두께성장을 감소시키는 것이다. 이로써 전체적인 산화막 두께 성장에 온도에 따른 P-WO₃ 두께증가를 비롯하여 결정면도 함께 영향을 끼치는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 양극산화법으로 텅스텐 산화물을 제조하는데 있어서 전열처리의 효과에 대해 알아보기 위해, 열처리 온도를 변화시켜 전열처리 한 후에 6시간 동안 양극산화하여 텅스텐 산화물을 제조하였다. 제조한 산화물 표면, 단면의 변화 그리고 결정 구조변화에 대해 분석하였고, 이와 더불어 양극산화 시의 빛의 조사 유무가 열처리 후의 양극산화에 미치는 영향에 대해서도 알아보았다. 빛을 조사하지 않으면 전열처리로 인해 생성된 결정면을 가지는 산화막으로 인해 양극산화를 통한 성장이 더 용이한 것을 확인하였으며 1.83 m의 두꺼운 산화물을 얻을 수 있었다. 그러나 빛을 조사하게 되면 반대의 양상이 보이는 것으로 보아 양극 산화시의 빛의 조사법 없는 전열처리 만으로도 결정면을 얻을 수 있다는 것을 시사한다.

감사의 글

이 논문은 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. E. Khoo, P. S. Lee and J. Ma, 'Electrophoretic deposition (EPD) of WO₃ nanorods for electrochromic application' *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 1139, (2010).
2. Y. C. Nah, A. Ghicov, D. Kim and P. Schmuki, 'Enhanced electrochromic properties of self-organized nanoporous WO₃' *Electrochem. Commun.*, **10**, 1777, (2008).
3. G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, 'Electrochromics for smart windows: Thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these' *J. Mater. Chem.*, **17**, 127, (2007).
4. W. Li and Z. Fu, 'Nanostructured WO₃ thin film as a new anode material for lithium-ion batteries' *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 2447, (2010).
5. Y. Nah, I. Paramasivam, R. Hahn, N. K. Shrestha and P. Schmuki, 'Nitrogen doping of nanoporous WO₃ layers by NH₃ treatment for increased visible light photoresponse' *Nanotechnology*, **21**, 105704 (2010).
6. W. Li, J. Li, X. Wang, S. Luo, J. Xiao and Q. Chen, 'Visible light photoelectrochemical responsiveness of self-organized nanoporous WO₃ films' *Electrochim. Acta*, **56**, 620, (2010).
7. N. de Tacconi, C. Chenthamarakshan, G. Yogeewaran, A. Watcharenwong, R. de Zoysa, N. Basit and K. Rajeshwar, 'Nanoporous TiO₂ and WO₃ films by anodization of titanium and tungsten substrates : Influence of process variables on morphology and photoelectrochemical response' *J. Phys. Chem. B*, **110**, 25347, (2006).
8. J. H. Park, O. O. Park and S. Kim, 'Photoelectrochemical water splitting at titanium dioxide nanotubes coated with tungsten trioxide' *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 163106, (2006).
9. B. Cole, B. Marsen, E. Miller, Y. Yan, B. To, K. Jones and M. Al-Jassim, 'Evaluation of nitrogen doping of tungsten oxide for photoelectrochemical water splitting' *J. Phys. Chem. C*, **112**, 5213, (2008).
10. E. L. Miller, B. Marsen, B. Cole and M. Lum, 'Low-temperature reactively sputtered tungsten oxide films for solar-powered water splitting applications' *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, G248, (2006).
11. D. Gogova, K. Gesheva, A. Szekeres and M. Sendova-Vassileva, 'Structural and optical properties of CVD thin tungsten oxide films' *Phys. Status Solidi (a)*, **176**, 969, (1999).
12. C. Cantalini, W. Wlodarski, Y. Li, M. Passacantando, S. Santucci, E. Comini, G. Faglia and G. Sberveglieri, 'Investigation on the O₃ sensitivity properties of WO₃ thin films prepared by sol-gel, thermal evaporation and RF sputtering techniques' *Sens. Actuators B : Chem.*, **64**, 182, (2000).
13. C. Cantalini, H. T. Sun, M. Faccio, M. Pelino, S. Santucci,

- L. Lozzi and M. Passacantando, 'NO₂ sensitivity of WO₃ thin film obtained by high vacuum thermal evaporation' *Sens. Actuators B : Chem.*, **31**, 81, (1996).
14. E. Ozkan and F. Tepehan, 'Optical and structural characteristics of sol-gel-deposited tungsten oxide and vanadium-doped tungsten oxide films' *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **68**, 265, (2001).
15. M. Niederberger, 'Nonaqueous sol-gel routes to metal oxide nanoparticles' *Acc. Chem. Res.*, **40**, 793, (2007).
16. H. Tsuchiya, J. M. Macak, I. Sieber, L. Taveira, A. Ghicov, K. Sirotna and P. Schmuki, 'Self-organized porous WO₃ formed in NaF electrolytes' *Electrochem. Commun.*, **7**, 295, (2005)
17. K. Kalantar-zadeh, A. Z. Sadek, H. Zheng, V. Bansal, S. K. Bhargava, W. Wlodarski, J. Zhu, L. Yu and Z. Hu, 'Nanostructured WO₃ films using high temperature anodization' *Sens. Actuators B : Chem.*, **142**, 230, (2009).
18. A. Watcharenwong, W. Chanmanee, N. R. de Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, P. Kajitvichyanukul and K. Rajeshwar, 'Anodic growth of nanoporous WO₃ films : Morphology, photoelectrochemical response and photocatalytic activity for methylene blue and hexavalent chrome conversion' *J. Electroanal. Chem.*, **612**, 112, (2008).
19. M. Yang, N. K. Shrestha and P. Schmuki, 'Thick porous tungsten trioxide films by anodization of tungsten in fluoride containing phosphoric acid electrolyte' *Electrochem. Commun.*, **11**, 1908, (2009).
20. R. Hahn, J. Macak and P. Schmuki, 'Rapid anodic growth of TiO₂ and WO₃ nanotubes in fluoride free electrolytes' *Electrochem. Commun.*, **9**, 947, (2007).
21. N. Mukherjee, M. Paulose, O. K. Varghese, G. Mor and C. Grimes, 'Fabrication of nanoporous tungsten oxide by galvanostatic anodization' *J. Mater. Res.*, **18**, 2296, (2003).
22. C. Hu and C. Wang, 'Improving the utilization of ruthenium oxide within thick carbon-ruthenium oxide composites by annealing and anodizing for electrochemical super-capacitors' *Electrochem. Commun.*, **4**, 554, (2002).
23. J.-I. Yu, J.-H. Kim, J.-H. Lim, J.-Y. Yu, and K.-H. Kim, 'The study of magnesium alloy by annealing treatment' *J. Korean Vacuum. Soc.*, **16**, 23, (2007).
24. J. Choi, J. Lim, J. Lee and K. Kim, 'Porous niobium oxide films prepared by anodization-annealing-anodization' *Nanotechnology*, **18**, 055603, (2007).
25. S. Kim and J. Choi, 'Light-induced anodization for the preparation of tungsten oxide films and its water splitting application' *J. Mater. Chem.*, submitted.
26. W. Lee, D. Kim, K. Lee, P. Roy and P. Schmuki, 'Direct anodic growth of thick WO₃ mesosponge layers and characterization of their photoelectrochemical response' *Electrochim. Acta*, **56**, 828, (2010).
27. B. Scherrer, A. Rossi, J. Martynczuk, M. D. Rossell, A. Bieberle-Hutter, J. L. M. Rupp, R. Erni, and L. J. Gauckler, 'Impact of substrate material and annealing conditions on the microstructure and chemistry of yttria-stabilized-zirconia thin films' *J. Power Sources*, **196**, 7372, (2011).