

## 전기증착법으로 제조된 WO<sub>3</sub> 박막의 광촉매 특성

강광모 · 정지혜 · 이가인 · 임재민 · 천현정 · 김덕현 · 나운채\*

한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학부

### Photocatalytic Properties of WO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Electrodeposition Method

Kwang-Mo Kang, Ji-Hye Jeong, Ga-In Lee, Jae-Min Im, Hyun-Jeong Cheon, Deok-Hyeon Kim and Yoon-Chae Nah\*

School of Energy, Materials, and Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education, Cheonan, Chungnam 31253, Republic of Korea.

(Received February 11, 2019; Revised February 15, 2019; Accepted February 18, 2019)

**Abstract** Tungsten trioxide (WO<sub>3</sub>) is a promising candidate as a photocatalyst because of its outstanding electrical and optical properties. In this study, we prepare WO<sub>3</sub> thin films by electrodeposition and characterize the photocatalytic degradation of methylene blue using these films. Depending on the voltage conditions (static and pulse), compact and porous WO<sub>3</sub> films are fabricated on a transparent ITO/glass substrate. The morphology and crystal structure of electrodeposited WO<sub>3</sub> thin films are investigated by scanning electron microscopy, atomic force microscopy, and X-ray diffraction. An application of static voltage during electrodeposition yields a compact layer of WO<sub>3</sub>, whereas a highly porous morphology with nanoflakes is produced by a pulse voltage process. Compared to the compact film, the porous WO<sub>3</sub> thin film shows better photocatalytic activities. Furthermore, a much higher reaction rate of degradation of methylene blue can be achieved after post-annealing of WO<sub>3</sub> thin films.

**Keywords:** photocatalyst, electrodeposition, WO<sub>3</sub>, heat treatment, methylene blue

### 1. 서 론

반도체 광촉매의 사용은 태양광 조사 하에서 수종의 유기 오염 물질을 분해하는 효과적이고 환경 친화적인 방법으로 간주 되어왔다[1, 2]. 다양한 반도체 소재 중 산화 티타늄(TiO<sub>2</sub>)이 가장 많이 연구된 광촉매 중 하나이나[3], 큰 밴드갭으로 인해 태양에너지 스펙트럼의 3-5%인 자외선 영역에서만 광촉매 활성이 이루어지므로 태양광의 사용에 있어 비효율적인 면이 있다[4]. 반면, 밴드갭이 2.5-2.8 eV 수준으로 광촉매 반응에서 가시광의 상당 부분을 흡수하여 전자-정공 쌍을 생성 할 수 있고, 광부식(photo-corrosion)에 대한 저항력도 우수한 산화 텅스텐(WO<sub>3</sub>)이 널리 연구되고있다[5, 6]. 지금까지 WO<sub>3</sub>의 광촉

매 활성을 향상시키기 위해 WO<sub>3</sub>의 형상 및 결정구조와 물리화학적 특성과의 관계에 관한 많은 연구가 있어 왔다. 예를 들어, 나노입자의 형태에 따른 WO<sub>3</sub>의 광촉매 활성이 보고 되었고[7], WO<sub>3</sub>의 광흡수 능력이 결정 구조에 많은 영향을 받는다고 알려져 있다[8].

WO<sub>3</sub>의 합성은 물리적 기상 증착법(physical vapour deposition)[9], 화학적 기상증착법(chemical vapour deposition) [10], 수열합성법(hydrothermal method)[11], 솔-젤 공정(sol-gel method)[12] 및 전기증착(electrodeposition)[13] 등의 다양한 방법들이 제시되어 왔다. 이 중 전기증착은 대표적인 전기화학적 제조 방법 중 하나로 인가 전압/전류의 크기가 작고 증착 시간이 비교적 짧으며 투명한 소자의 제작이 가능하다는 장점이 있다. 특히, 동일한 전해질

- 강광모: 학생, 정지혜: 학생, 임재민: 학생, 천현정: 학생, 김덕현: 학생, 나운채: 교수

\*Corresponding Author: Yoon-Chae Nah, TEL: +82-41-560-1322, FAX: +82-41-560-1370, E-mail: ycnah@koreatech.ac.kr

조건하에서 인가 전압만을 조절함으로써 소재의 형상을 다양하게 제어할 수 있고, 이를 통해 나노 입자 및 박막을 용이하게 제조할 수 있음이 보고되었다[14]. 이러한 나노 구조의 전극은 표면적이 넓어 유기물의 효과적인 흡착을 가능하게 하므로 광촉매 소재의 분해 효율을 높이는데 필요한 요소이다.

일반적으로 광촉매를 활용하여 유해한 유기물을 분해하는 정수공정에는 현탁법과 코팅법이 있다. 현탁법은 광촉매 입자의 효율적인 분산으로 인해 유기물의 흡착이 용이하여 분해 효율이 우수한 반면, 광분해 반응이 완료된 후 광촉매를 회수하는데 어려움이 있다[15]. 따라서 본 연구에서는 전기증착법에 의해 비표면적이 넓은 나노 구조의 WO<sub>3</sub> 박막을 기판에 코팅하고 메틸렌블루(methylene blue)의 광분해 반응을 통해 WO<sub>3</sub> 박막의 광촉매 특성을 분석하였다. 특히, 전기증착시 전압의 인가방식을 정전압과 펄스전압으로 구분하여 조밀한 구조(compact)와 다공성(porous)의 텅스텐 산화물을 각각 제조하였고, 이들의 광촉매 특성을 비교하였다. 또한, 열처리 공정 이후 WO<sub>3</sub> 박막의 결정 구조 및 형상 변화, 그리고 이에 따른 메틸렌블루의 광분해 효율에 대해 고찰하였다.

## 2. 실험방법

기판으로 사용된 ITO(Indium Tin Oxide)/glass(Geomatec, <math>10 \Omega/\text{sq}</math>)는 중성 세정제(detergent), 증류수(distilled water), 아세톤(acetone), 이소프로판올(isopropanol) 용액에 순서대로 담지하여 5분 동안 초음파 세척기로 세척하였다. WO<sub>3</sub>의 전기증착을 위해 ITO/glass를 작업전극, Pt mesh와 Ag/AgCl(sat. KCl)을 각각 상대전극과 기준전극으로 사용하였고, 전해질 용액은 500 ml의 증류수에 2.06 g Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O를 용해 시킨 후, 4 ml HClO<sub>4</sub>와 1.3 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가하여 제조하였다. 조밀한 구조의 텅스텐 산화물 박막(c-WO<sub>3</sub>)을 얻기 위해 전압 -0.7 V(vs. Ag/AgCl)에서 600초 동안 인가하였고, 반면, 다공성의 텅스텐 산화물 박막(p-WO<sub>3</sub>)은 -0.7 V와 0.0 V를 각각 0.1초 동안 6000회 인가하는 펄스 전압법을 통해 증착되었다. 이때, 각 인가 전압 사이에 1.1초 동안에 휴지기를 두었다. WO<sub>3</sub> 박막 제조를 위한 전기증착은 potentiostat/galvanostat(PGSTAT 302N, Autolab)으로 chronoamperometry법을 사용하였다.

전기증착에 의해 형성된 두 종류의 텅스텐 산화물의 표면 형상 및 거칠기는 field emission scanning electron microscope(FE-SEM, JSM-7500F, JEOL)와 atomic force microscope(AFM, XE-100, Park System)을 통하여 관찰되었고, X-ray diffractometry(XRD, Bruker)로 열처리 전후의 결정 구조를 확인하였다.

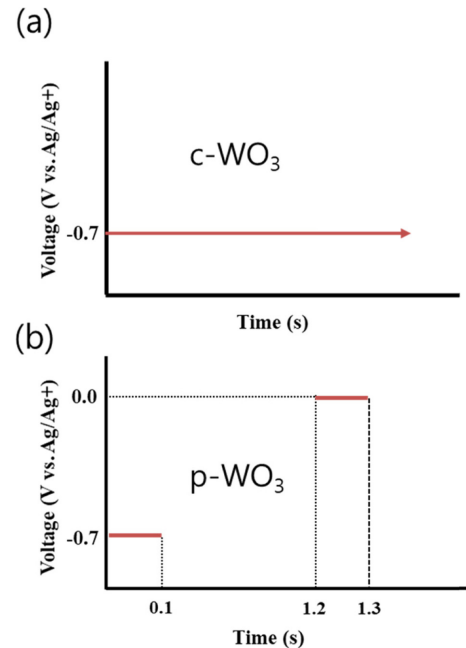


Fig. 1. Applied voltage profiles during electrodeposition for (a) c-WO<sub>3</sub> and (b) p-WO<sub>3</sub> thin films.

WO<sub>3</sub> 박막의 광촉매 특성은 메틸렌블루 염료의 농도 변화를 통해 관찰되었다. 이를 위해 메틸렌블루 염료를 증류수와 혼합하여 10 mM의 수용액으로 제조하였다. 이 후 전기증착으로 제조된 WO<sub>3</sub> 박막을 메틸렌블루 수용액이 담긴 비커에 넣고, Xe 램프(McScience)를 조사하였다. 염료의 농도 변화를 확인하기 위해 일정 시간 동안 광분해된 메틸렌블루 수용액을 3 ml씩 취하고, UV-vis spectrophotometer(Cary 100, Agilent Technologies)을 이용하여 흡광도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

문헌에 보고된 바와 같이[16], 전기증착을 통한 WO<sub>3</sub>의 형성은 전해질 내에 존재하는 peroxytungstate(W<sub>2</sub>O<sub>11</sub><sup>2-</sup>) 이온의 환원 반응에 기인한다. 생성된 금속성의 HWO<sub>3</sub>은 전기증착 과정이 끝난 후 최종적으로 WO<sub>3</sub>로 산화된다. 전기증착에 의해 형성된 WO<sub>3</sub> 박막의 표면 SEM 이미지는 그림 2에 나타나 있다. 동일한 전압을 일정 시간 동안 인가한 c-WO<sub>3</sub> 박막의 경우 표면이 매끄럽고 조밀한 구조를 갖는(그림 2(a)) 반면에, 펄스 전압으로 전기증착한 p-WO<sub>3</sub>의 경우 불규칙한 나노 판상형(nanoflakes)의 다공성 표면을 형성하는 것을 알 수 있다(그림 2(b)). 동일한 전압이 일정 시간 동안 인가된 경우 전기장이 ITO 표면에 고르게 분포되어 H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> 입자의 핵 형성이 동시에 진행하게 됨으로써 입자의 크기가 작고 조밀한 반면에, 휴지기가 포함된 펄스 전압을 인가한 경우 H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> 핵 형성이 기판에 선택

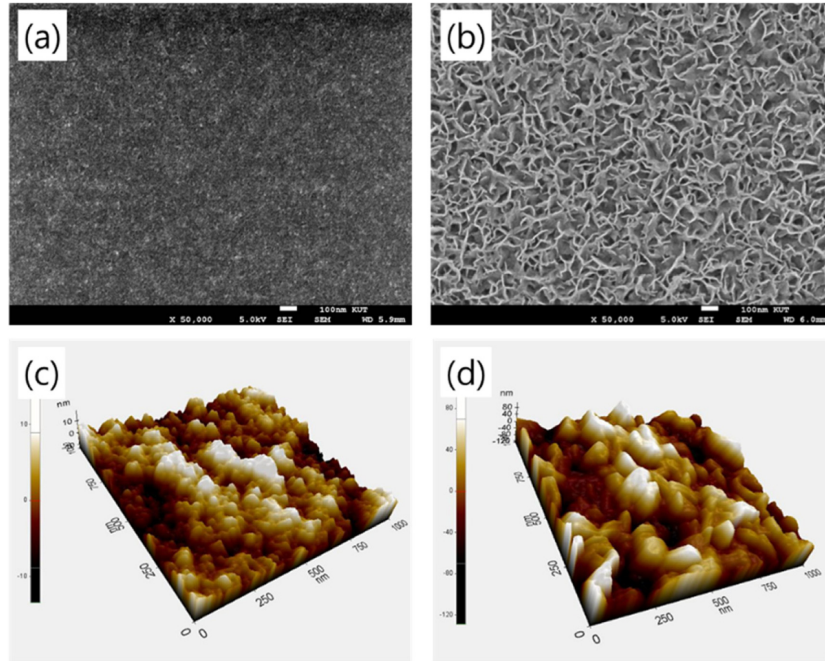


Fig. 2. SEM and AFM images of (a), (c) c-WO<sub>3</sub> and (b), (d) p-WO<sub>3</sub> thin films prepared by electrodeposition.

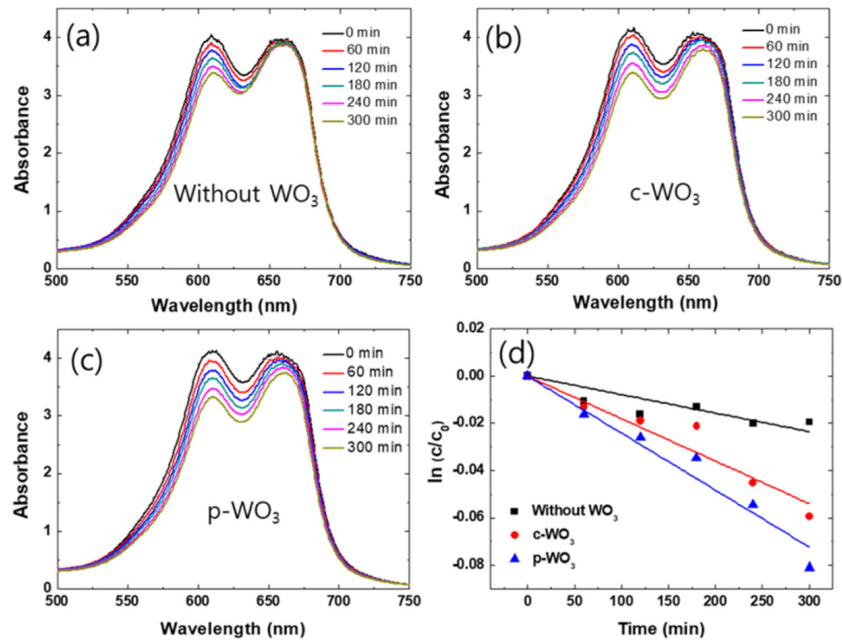


Fig. 3. Absorbance spectra of methylene blue (a) without WO<sub>3</sub> and with (b) c-WO<sub>3</sub> and (c) p-WO<sub>3</sub> thin films. (d) Pseudo first order rate kinetics for methylene blue degradation.

적으로 이루어지게 되고, 금속성 H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> 입자 위에 다른 입자가 3차원으로 형성되어 불규칙하고 다공성의 표면을 갖는 것으로 유추할 수 있다. 조밀한 c-WO<sub>3</sub>와 다공성의 p-WO<sub>3</sub> 박막의 표면 형상은 AFM을 통해서도 확인하였다. 그림 2(c)와 2(d)에서 보는 바와 같이, p-WO<sub>3</sub>에 비해 c-WO<sub>3</sub> 박막의 경우 작은 입자들이 고르게 분포하는 것을 알 수 있다. 박막 표면의 평균 거칠기(rms roughness)는 c-WO<sub>3</sub>와 p-WO<sub>3</sub>의 경우 각각 5.04 nm와 37.3 nm로 나타났다.

앞에서 언급한 p-WO<sub>3</sub> 박막의 다공성 구조는 반응 분자들의 흡착을 용이하게 함으로써 광촉매 활성도가 우수할 것으로 예상할 수 있다. 이를 확인하기 위해 메틸렌블루의 광분해 정도를 흡수 스펙트럼을 통해 측정하였다(그림 3). 우선 촉매가 없는 상태에서도 메틸렌블루의 광분해가 발생하는지 확인하기 위해 시료를 넣지 않은 상태에서 메틸렌블루의 광분해 특성을 조사하였다. 그림 3(a)에서 보는 바와 같이 300분 동안 광을 조사하였을 때 메틸렌블루의

주 흡수 피크(660 nm)가 점점 감소하고 있음을 확인할 수 있다. 이는 메틸렌블루의 농도 감소를 나타내며, 이를 통해 광 조사에 의해서도 약 1.9%의 메틸렌블루가 제거되었음을 알 수 있다. WO<sub>3</sub>에 의한 메틸렌블루의 광촉매 분해를 확인하기 위해 마찬가지로 시간에 따른 메틸렌블루의 흡수 피크를 관찰하였다. 그림 3(b)와 그림 3(c)에서 보는 바와 같이, 메틸렌블루의 흡수 피크는 시간이 지남에 따라 지속적으로 감소하였고, 300 분이 지난 이후에 감소량은 각각 5.8%(c-WO<sub>3</sub>), 7.8%(p-WO<sub>3</sub>)로 확인되었다(Table 1). 그림 3(a)의 결과와 비교해 볼 때, WO<sub>3</sub>에 의해 메틸렌블루의 광분해 현상이 효과적으로 이루어 졌음을 확인할 수 있고, c-WO<sub>3</sub>에 비해 p-WO<sub>3</sub> 시료가 광분해 특성이 우수한 것을 알 수 있다. 이는 p-WO<sub>3</sub>의 다공성 구조에 의해 메틸렌블루의 표면 흡착이 증가하였고, 이로 인해 광촉매 반응이 활성화 되었다고 판단할 수 있다.

**Table 1.** List of removed amounts of methylene blue and rate constants for different WO<sub>3</sub> thin films

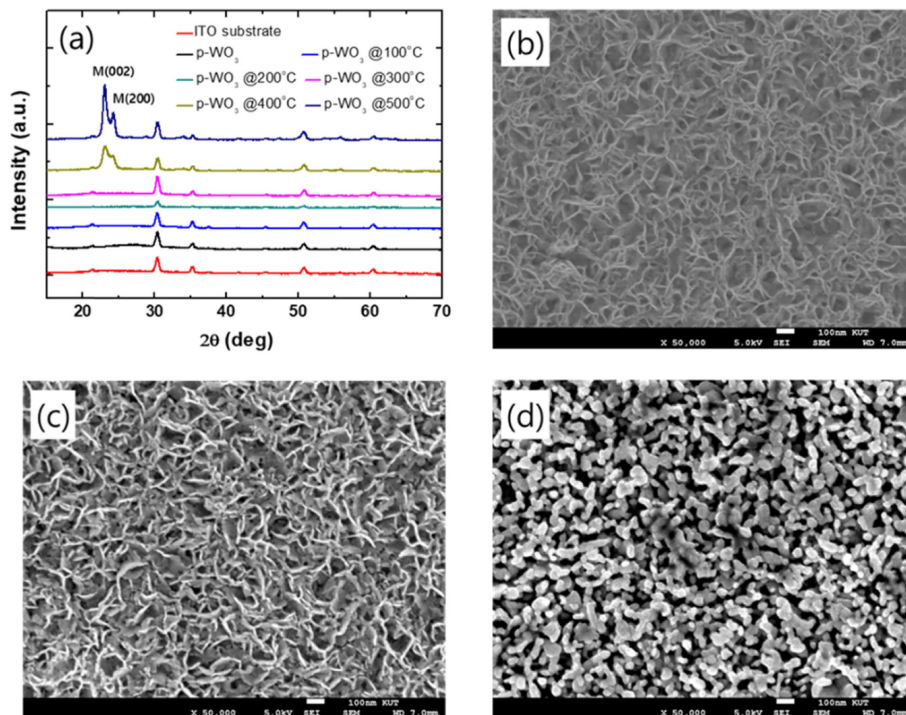
	Removal of methylene blue (%)	Rate constant ( $k$ , $10^{-4} \text{ min}^{-1}$ )
Without WO <sub>3</sub>	1.9	0.79
c-WO <sub>3</sub>	5.8	1.80
p-WO <sub>3</sub>	7.8	2.41
p-WO <sub>3</sub> annealed at 300°C	11.0	3.77
p-WO <sub>3</sub> annealed at 400°C	14.3	5.27
p-WO <sub>3</sub> annealed at 500°C	10.9	3.81

광촉매 반응의 활성도를 정량적으로 측정하기 위해 아래의 유사 1차 Langmuir-Hinshelwood 속도식을 통해 속도 상수( $k$ )를 계산하였다.

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt$$

여기서  $c_0$ 와  $c$ 는 메틸렌블루의 초기농도와 복사시간 후의 농도이다. 그림 3(d)의 결과에서 보는 바와 같이 메틸렌블루 분해에 대한 반응 속도 상수는  $k(\text{c-WO}_3) = 1.80 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ,  $k(\text{p-WO}_3) = 2.41 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 로 계산되었고(Table 1), 이 결과를 통해 p-WO<sub>3</sub>의 광촉매 특성이 c-WO<sub>3</sub>에 비해 약 35% 증가되었음을 알 수 있다.

WO<sub>3</sub>의 결정 구조에 의한 광촉매 특성을 비교하기 위해 다양한 온도에서 열처리를 실시하였다. 그림 4(a)는 열처리 온도에 따른 p-WO<sub>3</sub>의 XRD 패턴이다. ITO/glass 기판의 피크와 비교하였을 때, 300°C 이하의 열처리 하에서 WO<sub>3</sub>의 피크는 관찰되지 않았고, 이는 WO<sub>3</sub>가 비정질 상태로 존재함을 알 수 있다. 400°C로 열처리 하였을 경우,  $2\theta = 23.2^\circ$ 와  $24.3^\circ$ 에서 피크가 관찰되는데 이는 단사정계(monoclinic phase) WO<sub>3</sub>의 (002)면과 (200)면에 해당된다. 즉, p-WO<sub>3</sub>는 비정질 상태에서 400°C 온도 이상의 열처리 이후 단사정계로 변화함을 알 수 있다. 열처리 온도에 따른 p-WO<sub>3</sub> 박막의 형상 변화를 SEM을 통해 관찰하였다. 그림 4(b)-(d)는 각각 300, 400, 500°C 온도에서의 열처리



**Fig. 4.** (a) XRD patterns of ITO glass, p-WO<sub>3</sub>/ITO/glass annealed at different temperature. SEM images of p-WO<sub>3</sub>/ITO/glass annealed at (b) 300°C, (c) 400°C, and (d) 500°C.

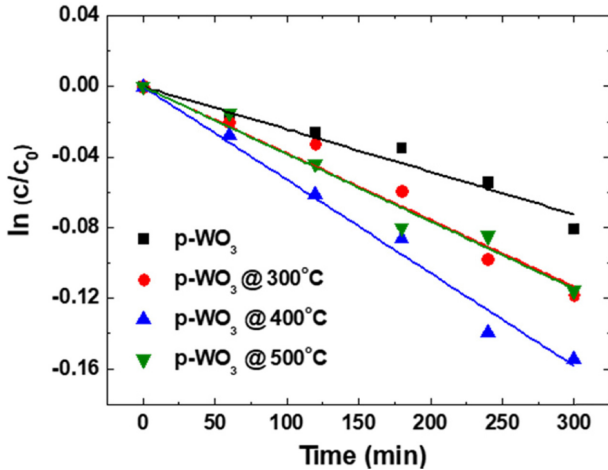


Fig. 5. Pseudo first order rate kinetics for photocatalytic degradation of methylene blue using WO<sub>3</sub> thin films annealed at different temperature.

후에 얻은 p-WO<sub>3</sub> 박막의 표면 SEM 이미지이다. 열처리 이전의 이미지(그림 2(b))와 비교하였을 때, 300°C와 400°C 열처리 후에도 나노 판상형의 구조가 유지되는 것을 확인할 수 있다. 반면에 500°C 열처리는 소결현상을 증가시켜, 구형의 입자들이 길쭉한 형태로 뭉쳐 있는 것을 알 수 있다.

열처리 온도에 따른 p-WO<sub>3</sub>의 광촉매 특성은 그림 5를 통해 알 수 있다. 열처리 온도가 증가함에 따라 반응 속도 상수가 점차 증가하다가, 400°C로 열처리 한 경우에는 최대값인  $k = 5.27 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 을 보였다. 이는 c-WO<sub>3</sub> 및 열처리하지 않은 p-WO<sub>3</sub>에 비해 각각 2.9배와 2.2배 증가된 수치이다. 400°C 샘플의 우수한 광촉매 활성도는 WO<sub>3</sub> 입자의 결정화에 따른 전기적 특성의 개선에 의한 것으로 판단된다. 그러나, 500°C 샘플의 경우 다시 속도 상수값이 감소하는 결과를 보여주었다. 500°C 열처리 후에 WO<sub>3</sub> 박막의 결정성이 증가했음에도 불구하고 광촉매 특성이 감소되는 것은, SEM 이미지에서 보는 바와 같이 입자의 조대화에 따른 비표면적의 감소에 기인한 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 전기증착법으로 합성된 WO<sub>3</sub> 박막의 광촉매 특성에 대해 고찰하였다. 인가 전압의 방식에 따라 조밀한 구조 또는 다공성의 WO<sub>3</sub> 박막이 제조되었다. 제조된 WO<sub>3</sub> 박막의 메틸렌블루 분해실험을 수행한 결과, 다공성 구조의 샘플이 조밀한 구조에 비해 35% 우수한 분

해 효율을 보였고, 이를 통해서 다공성의 구조가 광촉매 활성에 유리하다는 것을 입증하였다. 다공성 WO<sub>3</sub> 박막은 열처리 온도가 증가함에 따라 단사정계의 결정 구조를 보였으며, 400°C의 열처리를 거친 샘플의 경우 가장 빠른 반응 속도를 보였다. 이를 통해 우수한 결정성 및 다공성 구조가 광촉매 효율을 높이는 필수조건임을 확인하였다.

#### 감사의 글

이 논문은 2018년도 한국기술교육대학교 교수 교육연구진흥과제 지원에 의하여 연구되었음.

#### References

- [1] H. Zhou, Y. Qu, T. Zeid and X. Duan: Energy Environ. Sci., **5** (2012) 6732.
- [2] S. H. S. Chan, T. Y. Wu, J. C. Juan and C. Y. Teh: J. Chem. Technol. Biotechnol., **86** (2011) 1130.
- [3] M. Kitano, M. Matsuoka, M. Ueshima and M. Anpo: Appl. Catal., A, **325** (2007) 1.
- [4] M. D. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez and J. M. Coronado: Energy Environ. Sci., **2** (2009) 1231.
- [5] C. Janáky, K. Rajeshwar, N. R. De Tacconi, W. Chanmanee and M. N. Huda: Catal. Today, **199** (2013) 53.
- [6] K. Sayama, H. Hayashi, T. Arai, M. Yanagida, T. Gunji and H. Sugihara: Appl. Catal., B, **94** (2010) 150.
- [7] S. Gunti, A. Kumar and M. K. Ram: Int. Mater. Rev., **63** (2018) 257.
- [8] P. P. González-Borrero, F. Sato, A. N. Medina, M. L. Baesso, A. C. Bento, G. Baldissera, C. Persson, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist and A. F. da Silva: Appl. Phys. Lett., **96** (2010) 061909.
- [9] A. Subrahmanyam and A. Karuppasamy: Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **91** (2007) 266.
- [10] C. M. White, D. T. Gillaspie, E. Whitney, S.-H. Lee and A. C. Dillon: Thin Solid Films, **517** (2009) 3596.
- [11] S.-Y. Yu, C. Nam: J. Korean Powder Metall. Inst., **24** (2017) 483.
- [12] S. Badilescu and P. V. Ashrit: Solid State Ionics, **158** (2003) 187.
- [13] T. Zhu, M. N. Chong and E.S. Chan: ChemSusChem, **7** (2014) 2974.
- [14] S.-S. Kim, Y.-C. Nah, Y.-Y. Noh, J. Jo and D.-Y. Kim: Electrochim. Acta, **51** (2006) 3814.
- [15] C.-Y. Kim, Y.-Y. Park and S.-P. Ryu: J. Korean Soc. of Urban Environ., **11** (2011) 295. (Korean)
- [16] G. Cai, M. Cui, V. Kumar, P. Darmawan, J. Wang, X. Wang, A. L.-S. Eh, K. Qian and P. S. Lee: Chem. Sci., **7** (2016) 1373.