

졸-겔법으로 제조된 비정질의 텅스텐 산화물 박막과 황산 전해질 계면에서 일어나는 수소의 층간 반응에 대한 전기화학적 특성

강 태 혁 · 민 병 철* · 주 재 백 · 손 태 원 · 조 원 일**

홍익대학교 화학공학과, *창원기능대학 환경기술학과, **한국과학기술연구원 화공연구부
(1996년 6월 25일 접수, 1996년 11월 11일 채택)

Electrochemical Characteristic on Hydrogen Intercalation into the Interface between Electrolyte of the 0.1N H₂SO₄ and Amorphous Tungsten Oxides Thin Film Fabricated by Sol-Gel Method

Tae-Hyuk Kang, Byoung-Chul Min*, Jeh-Beck Ju, Tae-Won Sohn, and Won-Il Cho**

Dept. of Chemical Engineering, Hongik University, Seoul 121-791, Korea

*Dept. of Environmental Technology, Changwon Polytechnic College, Changwon 641-772, Korea

**Div. of Chemical Engineering, KIST, Seoul 136-791, Korea

(Received June 25, 1996, Accepted November 11, 1996)

요 약 : 본 연구에서는 W-IPA(peroxo-polytungstic acid)를 출발 물질로 하는 졸 용액을 ITO(indium tin oxide)가 입혀진 유리판 위에 침적 도포(dip-coating) 방법으로 침적시키고, 이것을 겔화시킨 후에 열처리하여 전기 발색 소자(electrochromic device, ECD)의 텅스텐 산화물 박막 전극을 만들어 이의 전기화학적 특성을 고찰하였다. 가장 좋은 전기 화학적 특성을 나타내는 조건은 2g/10mL(W-IPA/H₂O)졸 용액에 15회 침적 도포하여 230~240℃의 온도로 최종 열처리 한 텅스텐 산화물 박막 전극이었으며, 침적 횟수의 증가에 따라 산화 텅스텐 박막의 두께는 비례하여 증가하였고, 5회 침적 도포 이후에는 1회 침적 도포시 약 60Å 두께로 막이 생성됨을 알 수 있었다. 졸-겔법으로 제조된 텅스텐 산화물 박막 전극은 X-선 회절 분석에 의하여 비정질 구조, 주사 전자 현미경에 의하여 박막 표면은 균일한 것으로 조사되었다. 다중 순환 전류-전위 주사법에 의하여 작성된 전류-전위 곡선에 의하면 순환 횟수가 수백회 이상임에도 불구하고 소·발색은 뚜렷하게 나타났으나, 더욱 많은 순환 횟수에서는 전해질인 황산 수용액 중에서 텅스텐 산화물 박막의 박리 현상이 일어나 소·발색의 전류 밀도는 차츰 감소하였다. 전위 주사 속도를 변화시키면서 순환 전류-전위 주사법에 의하여 작성된 전류-전위 곡선으로부터 구한 전기화학적 특성 값을 이용하여 반응에 참여하는 수소 이온의 확산 계수를 구할 수 있었다.

Abstract: The peroxo-polytungstic acid was formed by the direct reaction of tungsten powder with the hydrogen peroxide solution. Peroxo-polytungstic powder were prepared by rotary evaporator using the fabricated on to ITO coated glass as substrate by dip-coating method using 2g/10mL(W-IPA/H₂O) sol solution. A substrate was dipped into the sol solution and after a meniscus had settled, the substrate was withdrawn at a constant rate of the 3mm/sec. Thicker layer could be built up by repeated dipping/post-treatment 15 times cycles. The layer dried at the temperature of 65~70℃ during the withdrawn process, and then tungsten oxides thin film was formed by final heating treatment at the temperature of 230~240℃ for 30min. A linear relation between the thickness of thin film and the number of dipping

/post-treatment cycles for tungsten oxides thin films made by dip-coating was found. The thickness of thin film had 60 Å after one dipping. From the patterns of XRD, the structure of tungsten oxides thin film identified as amorphous one and from the photographs of SEM, the defects and the moderate cracks were observed on the tungsten oxides thin film, but the homogeneous surface of thin films were mostly appeared. The electrochemical characteristic of the ITO/WO₃ thin film electrode were conformed by the cyclic voltammetry and the cathodic Tafel polarization method. The coloring-bleaching processes were clearly repeated up to several hundreds cycles by multiple cyclic voltammetry, but the dissolved phenomenon of thin film revealed in H₂SO₄ solution was observed due to the decrease of the current densities. The diffusion coefficient was calculated from irreversible Randles-Sevcik equation from the data obtained by the cyclic voltammetry with various scan rates.

1. 서 론

오늘날 많은 정보를 빠르고 선명하게 전달하는 멀티미디어의 발달과 더불어 고품질의 시각적인 정보 표시 기기의 개발에 많은 관심이 기울여 지고 있다. 정보를 표시하는 표시 소자 중 오늘날 가장 널리 사용되는 액정 표시 소자(liquid crystal display : LCD)는 비교적 고전압이 필요하며, 다른 표시 소자에 비하여 고가이고, 시야각의 제한이 있는 단점 등을 지니고 있는데 비하여, 차세대 표시 소자라고 불리우는 전기 발색 소자(electrochromic device, ECD)는 저전압에서 구동이 되며, 시야각의 제한이 없으며 또한 LCD에는 없는 기억 효과(memory effect)를 가지고 있어서 현재 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있으나 짧은 수명 등의 문제로 상용화 되지 못하고 있다[1]. 전기 발색 소자(ECD)는 전압 인가에 의하여 전극면 혹은 전극 계면 가까이에서 발생하는 산화-환원반응과 이온의 확산 또는 침투에 의한 가역적인 가시광의 투과도 변화를 이용한 표시 소자이다. 이러한 전기 발색(electrochromism, EC) 현상은 1929년 불소이온과 요오드이온이 가역산화 반응시 발색한다는 사실이 발견된 것을 시작으로 1973년 Deb에 의한 산화 몰리브덴, 산화 텅스텐의 EC현상에 대한 보고가 있는 이래로 발색 기구에 대한 활발한 연구가 이루어져 왔다[2]. EC현상을 나타내는 비정질의 텅스텐 산화물 박막은 전해질 용액으로부터 확산 공급되는 수소 이온 및 리튬 이온 등과 전자의 전극 내로의 이중 주입(double injection)에 의하여 텅스텐 브론즈가 생성되기 때문에 발생하는 것으로 잘 알려져 있다. 이러한 EC현상을 이용한 ECD는 일종의 전기화학적 셀(cell)이며, 이 셀의 작용전극으로 사용되는 텅스텐 산화물 박막 전극의 제조 방법에 따라 박막의 물성이 상이하여 발색 현상에 영향을 미치

는 것으로 보고 되어 있지만, 제조의 편리성 등에 의하여 대부분 전자-선 증발법(e-beam evaporation) 및 저주파 전자관 스퍼터링(RF-magnetron sputtering) 방법과 같은 물리적인 증착 방법이 사용되어 왔으며, 결정 구조 보다는 비정질 구조의 텅스텐 산화물이 우월한 발색 성능을 보여 준다고 알려져 있다[1].

한편 앞에서 언급한 텅스텐 산화물 박막의 제조 방법으로서 물리적 증착 방법은 보다 넓은 시편에 균일한 전극을 만드는 비용 및 증착기가 고가라는 등의 이유에 따라 비용이 적게들면서 넓은 면에 균일하게 증착시킬 수 있는 졸-겔법을 이용한 박막 제조에 대한 연구가 많이 수행되고 있다. 졸-겔방식은 넓은 면적에 비교적 균일한 텅스텐 산화물 박막의 제조가 가능하며 제조 방식이 간편한 잇점을 지니고 있는 것으로 알려져 있다.

텅스텐 박막 제조에 사용되는 졸-겔법에는 출발 물질로 알콕사이드, WCl₆[3] Na₂WO₄·nH₂O[4] 및 W-IPA[5] 등을 사용하는 방법들이 최근까지 보고되고 있다. Na₂WO₄·nH₂O를 출발물질로 사용하는 방법은 출발 물질을 증류수에 녹여 Tungstate 용액을 제조하고 이것을 양이온 교환 수지(proton-exchange resin, Dowx 50 WX2)에 통과시킴으로 용액의 산성화(acidification)를 통하여 노란색을 띠는 졸 용액을 얻게되지만 이렇게 얻어진 졸 용액은 산성도에 따라서 몇 시간에서 수일 내에 겔화되는 것으로 알려져 있다[4]. WCl₆을 출발물질로 하는 방법은 WCl₆가 알코올에 녹아 노란색을 띠는 용액이 되고 빠르게 산성화되어 짙은 청색으로 변한 이 산성 용액을 여과하여 만든 졸 용액도 수일 내에 겔화되는 단점이 있는 것으로 알려져 있다[3]. 알콕사이드를 사용하는 방법에는 주로 출발 물질로 W(OC₂H₅)₆ 등을 사용하며, 가장 최근에는 W-IPA를 이용하는 방법이 시도되고 있으며[5], 본 연구에서도 이 방법을 선택

하여 텅스텐 산화물 박막을 제조하였다.

즉 본 연구에서는 W-IPA(Peroxo-polytungstic acid)를 출발 물질로 사용하여 졸 용액을 만들어 침적 도포(dip-coating)방법으로 전극을 제조하여 이의 전기 화학적 특성을 조사하여 졸-겔법의 장·단점을 파악하고, 특히 발색 반응의 특성을 결정하는 전기 화학적 반응 상수의 측정 등에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1. W-IPA 졸 용액의 제조

적당량의 30% H_2O_2 수용액에 텅스텐 분말(Strem Chemicals, 100mesh, 99.9%, U.S.A.)을 포함될 때까지 완전히 용해시킨 후 용해되지 않고 남은 텅스텐 분말과 불순물은 흡인 여과를 이용하여 제거하였으며, 망상형 백금(Pt)을 촉매로하여 과량의 H_2O_2 를 분해시켰으며, 그 결과 맑은 황색을 띠는 W-IPA 산성 용액을 제조하였다. 이 때 제조된 산성 용액을 회전 증발기(rotary evaporator)를 이용하여 증발시켜 약간의 갈색을 띠는 고체 W-IPA 분말을 얻은 후 초순수 H_2O 10mL에 고체 W-IPA 2g을 넣어 완전히 용해시켜서 W-IPA 졸 용액을 제조하였다. 제조된 졸 용액의 경험적인 화학식은 $WO_{3-m}(O_2)_m \cdot nH_2O$ 이며, m과 n은 ~ 0.005 , ~ 2.0 으로 각각 알려져있다[5].

2.2. W-IPA 졸 용액을 이용한 박막 제조

Fig. 1은 W-IPA 박막 제조에 사용된 장치를 나타내고 있으며, 이 장치는 최소 1rpm까지 제어가 가능한 모터 제어 장치(motor controller)가 연결된 step DC모터에 세개의 원형 기어와 하나의 수직 기어를 이용하여 침적과 끌어 당김을 최소 1.5mm/sec의 선속도로 제어할 수 있도록 고안하였다. 특히 투명한 도전성 표면에 W-IPA 졸 용액을 침적 도포하기 위한 전처리는 먼저 ITO(indium tin oxide)가 코팅된 유리판(표면 저항 $7\Omega/cm^2$)을 가로 1cm, 세로 2cm로 자르고, 초음파 세척기를 사용하여 세척하였는데, 세척시 온도는 $50^\circ C$ 로 유지하였고, 세척액으로 1시간, 초순수에서 30분, 마지막으로 에탄올에서 30분간 세척하였다. 이것을 건조기($40^\circ C$)에서 충분히 건조시킨 다음 고압 질소로 표면을 처리하였다. 전처리를 거친 ITO가 코팅된 유리판을 수직 기어의 집게로 고정시키고 모터 조절 장치를 이용하여 3.0mm/sec의 선속도로 용액에 넣고, 유리판과 용액이 접촉하는

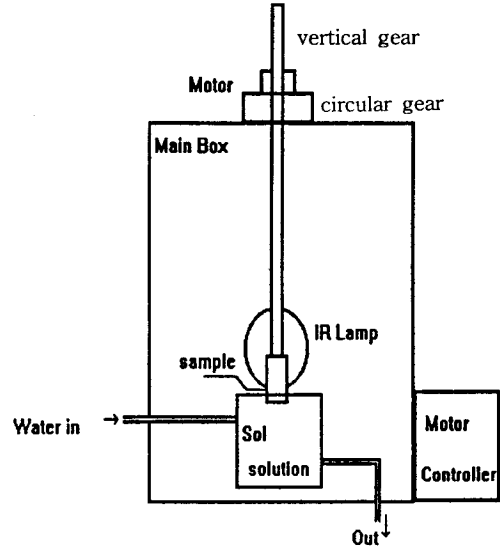


Fig. 1. Experimental apparatus for dip-coating.

시간을 10초 이내로 하여 침적한 후, 동일한 속도로 끌어 당겼다. 졸 용액이 침착된 유리판을 $65\sim 70^\circ C$ 로 3분간 열처리하였으며 이 과정을 5~20회 반복하여 적당한 두께를 갖도록 조절하였다. 이후 침적 도포에 의하여 적당한 두께를 유지하는 유리판을 $230\sim 240^\circ C$ 에서 30분간 열처리하여 전기화학적 EC 셀의 작용 전극으로 사용하였다. 적외선 온도 측정기(minolta, Japan)로 온도 측정을 하였으며, 열처리에는 적외선 램프와 열 판 등을 사용하였다. 열처리까지 마친 작용 전극은 은 페이스트(dotite)를 이용하여 도선과 연결하였고, 비전도성의 집착체를 이용하여 은 페이스트 부분은 부도체 처리하였다.

2.3. 박막의 물성 조사

X-선 회절 분석기(X-ray diffracter, Rigaku-D/maxIII A $CuK\alpha$, 1.5405 \AA)을 이용하여 전기화학 EC 특성 실험 전, 후의 박막의 결정 상태를 조사하였으며, 전기화학 EC특성 실험 전, 후의 박막 표면의 미세 구조는 주사 전자 현미경(SEM, Hitachi S-2400)을 사용하여 관찰하였다. 침적 도포후 박막의 최종 열처리 조건은 고체 W-IPA 분말을 시료로 하여 열분석기(thermal gravity analysis, Cahn TG131)를 이용하여 조사하였다. 침적 횟수에 따른 박막의 두께는 침적 횟수를 5회, 10회, 15회 및 20회로 하여 제조한 박막을 α -step 200(Tencor, Japan)으로 측정

하였다.

2.4. 전기화학적 EC 특성 실험

전기화학적 EC 특성 실험에는 potentiostat/galvanostat(EG & G PARC model 273A)가 사용되었으며, 장치 조작, 데이터 수집 및 저장 등은 GPIB card가 내장된 IBM PC 호환 기종이 이용되었고, 여기서 데이터 분석은 EG & G PARC사의 전기화학 software package(M270 ver4.1, M352 ver2.1)를 이용하였다. Fig. 2에는 순환 전류-전위 곡선 및 음극 Tafel분극 곡선 등을 작성하기 위한 전기화학적 측정 장치를 나타내었다. EC 특성 실험의 셀에는 작용 전극(working electrode)로써 ITO가 코팅된 유리판 위에 텅스텐 산화물을 침적 도포한 ITO/WO₃ 박막 전극을 사용하였고, 상대 전극(counter electrode)로는 백금망을 이용하였으며, 기준 전극(reference electrode)은 SCE(saturated calomel electrode)에 염다리를 부착하여 사용하였으며, 전해질은 0.1N H₂SO₄ 수용액을 사용하였다. 졸 용액의 농도 변화 및 침적 횟수, 최종 열처리 조건을 달리하여 제조한 ITO/WO₃박막 전극과 전해질 계면에서의 전기화학적 특성을 살펴보기 위하여 전위 주사속도를 50mV/sec로 순환 전류-전위 주사법(cyclic voltammetry, CV)을 수행하였다. 또한 소·발색 현상의 지속성을 알아보기 위하여 같은 조건에서 다중 순환 전류-전위 주사법(multiple cyclic voltammetry, MCV)을 수행하였으며, 여기서 구한 다중 순환 전류-전위 곡선(multiple cyclic voltammogram)으로부터 순환 횟수에 대한 전하 전달 밀도(charge transfer density,

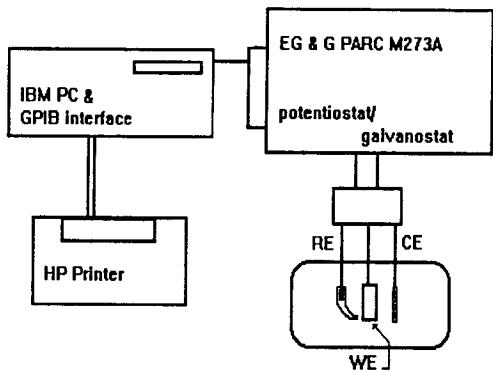


Fig. 2. Experimental apparatus for electrochemical measurements.

CTD)를 계산하여, 인가 과전압 영역에 대하여 소·발색의 가역성을 조사하였다. 또한 전위 주사 속도를 변화시켜 작성한 전류-전위 곡선으로 부터 비가역계의 Randles-Sevick 방정식을 적용하여 박막 내부에서 계면으로 수소가 이동하는 수소 중간 반응에 대한 확산 계수를 계산하였다. 또한 ITO/WO₃박막 전극과 전해질이 평형 전위값에 도달한 후 전위 주사 속도 1mV/sec로 음의 방향으로 전위를 인가하여 음극 Tafel분극 곡선을 작성, 발색 반응에 대한 이온 교환 전류 밀도(*i*₀)를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ITO/WO₃박막의 물성

Fig. 3의 (A)와 (B)는 각각 ITO/WO₃박막에 대한 전기화학적 특성 실험 전·후의 X-선 회절 분석

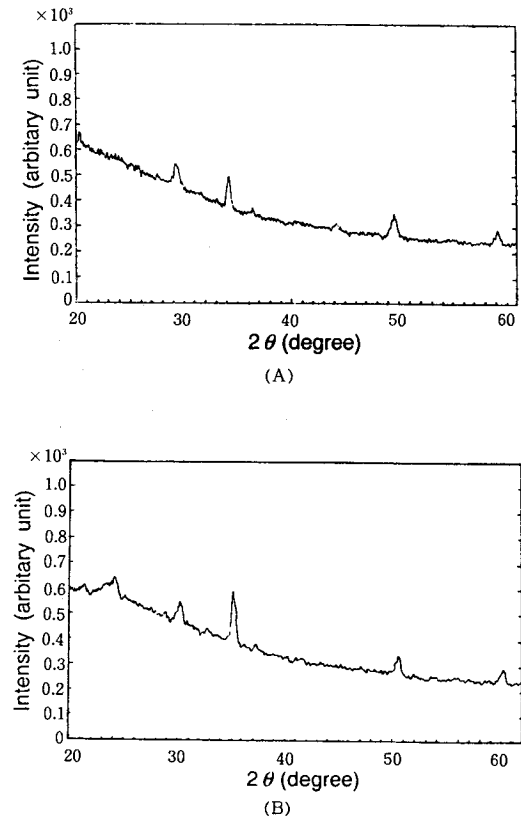


Fig. 3. XRD patterns of the ITO/WO₃ thin film. (A) before the electrochemical test (B) after the electrochemical test.

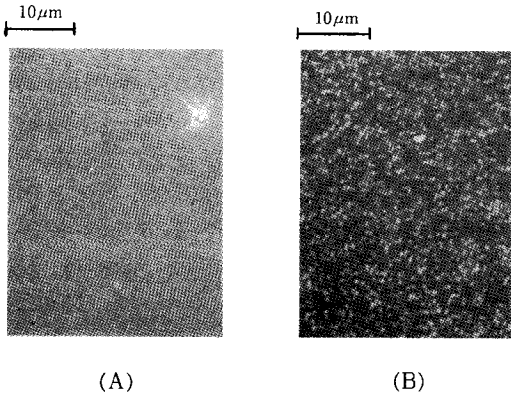


Fig. 4. Photograph of SEM on the ITO/WO₃ thin film. (A) before the electrochemical test, (B) after the electrochemical test.

결과를 나타낸 것이다. 여기서 X-선 회절 패턴으로부터 알 수 있듯이 전기화학적 특성 실험 전의 ITO/WO₃박막의 텅스텐 산화물은 비정질이었으며, 수소가 삽입된 H_xWO₃박막의 결정 구조도 비정질로써 결정 구조가 변화되지 않았음을 알 수 있었다. 특히 전기화학적 특성 실험 후의 X-선 회절 패턴으로부터 알 수 있듯이 substrate인 ITO 피크가 보다 크게 나타나는 것을 볼 수가 있는데 이것은 전기 화학적 특성 실험 과정에서 황산 전해질에 의하여 텅스텐 산화물 박막이 용해되는 현상에 기인하는 것으로 생각된다.

실험과 같이 용해시켜 만든 졸 용액을 이용하여 15회 침적 도포한 ITO/WO₃박막 전극의 표면과 전기화학적 특성 실험 후의 박막 표면은 주사 전자 현미경(×1000)을 사용하여 관찰하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 (A)에서 볼 수 있듯이 제조된 ITO/WO₃박막 전극의 표면 상태는 약간의 결함과 결함 주위로 균열이 나타나는 것을 발견할 수 있었으나 박막 전체면을 비교하여 보았을 때 매우 균일(homogeneous)하여 EC전극으로 사용하기에 적당한 것으로 판단되었다. 또한 Fig. 4의 (B)의 사진에서 알 수 있듯이 500회 이상의 순환 전류-전위 주사법을 수행한 후의 ITO/WO₃박막 전극의 표면은 박막의 박리 현상이 일어난 것을 발견할 수 있었는데 이것은 황산 전해질에 의한 용해, 환원 반응시 텅스텐 브론즈화 및 박막 표면에 흡착되는 수소 이온의 환원에 의한 수소 발생 등에 의하여 용해 및 박리 현상이 촉진된 것으로 해석되어지며, 박막 두께의 감소, 전

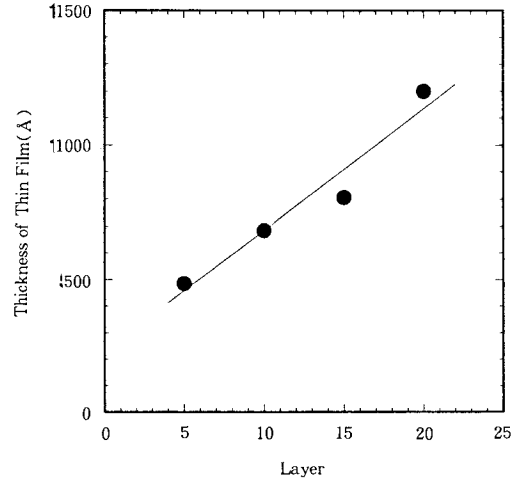


Fig. 5. A linear relation between the thickness of thin film and the number of coating.

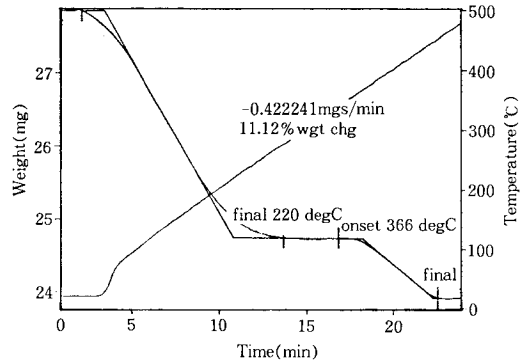


Fig. 6. TGA curve of the W-IPA.

해질 농도의 증가 및 인가 과전압의 증가에 따라 수소 발생 및 용해/박리 현상이 심하게 나타남을 알 수 있었다.

한편, 2g/10mL(W-IPA/H₂O)의 졸 용액을 이용하여 침적 횟수 5회, 10회, 15회 및 20회 침적 도포하여 제조한 ITO/WO₃박막의 두께는 α-step 200을 사용하여 측정하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 침적 횟수와 박막 두께는 선형적으로 비례 관계가 있음을 알 수 있었고, 5회 이후 1회 침적당 약 60Å 두께의 박막이 형성됨을 알 수 있었다.

30% H₂O₂에 텅스텐 분말을 용해하여 제조한 고체 W-IPA 분말을 열법 분석(TGA)한 결과 Fig. 6과 같은 온도-중량 변화 곡선을 구할 수 있었다. 분당 20°C씩 온도를 증가시켜 500°C까지 분석한 결과 약

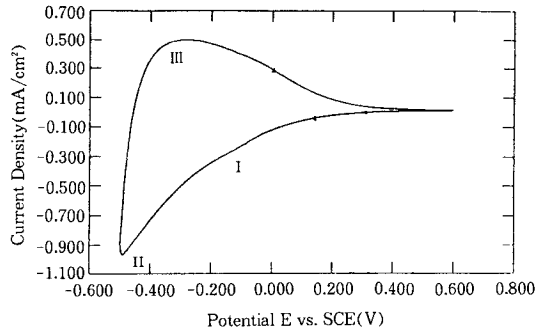


Fig. 7. Single cyclic voltammogram of the tungsten oxides thin film prepared by sol-gel process in deaerated 0.1N H₂SO₄.

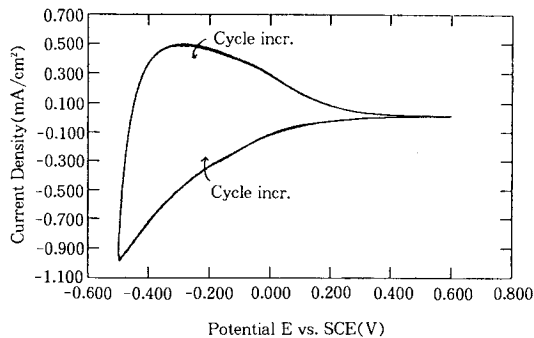


Fig. 8. Multiple cyclic voltammograms of the tungsten oxides thin film prepared by sol-gel process in deaerated 0.1N H₂SO₄.

220~300°C 사이에서 무게 감소가 없음을 알 수가 있는데 이는 가장 양호한 전기 화학적 특성 값을 보인 ITO/WO₃ 박막의 최종 열처리 조건에 사용된 온도가 이 범위에 해당함을 알 수 있었다.

3. 2. 순환 전류-전위 곡선

Fig. 7은 2g/10mL(W-IPA/H₂O)의 졸 용액에 15회 침적하여 형성된 박막을 230~240°C에서 열처리하여 제조한 ITO/WO₃ 박막 전극의 단일 순환 전위-전류곡선을 나타내고 있다. 평형 전위로부터 음의 방향으로 전위를 주사하였을 때 Fig. 7에서 처럼 크게 세 가지의 피크를 발견할 수 있었다. 평형 전위로부터 peak I를 지나 peak II 사이에서 전기화학적 환원 반응 즉, 수소 이온이 텅스텐 산화물 박막 내부로 삽입되는 발색 반응에 의하여 텅스텐 브론즈화 현상을 알 수 있으며, 이 구간에서는 수소 이온의 두 가

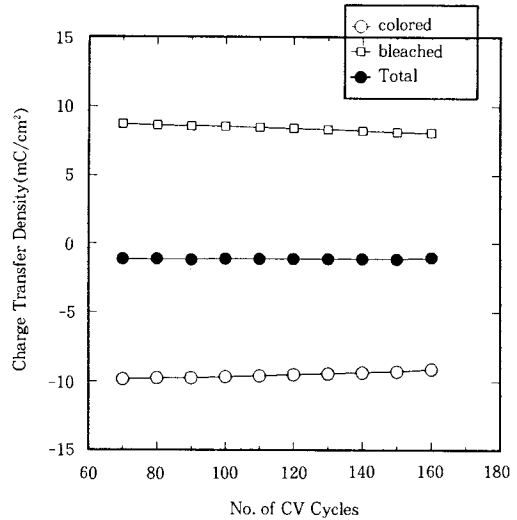


Fig. 9. Relation between the charge transfer density and No. of cycle.

지 이동 경로가 존재하는 것으로 알려져 있다. 첫째는 전해질로부터 수소 이온이 박막 계면으로 이동하여 박막 표면이나 박막의 작은 구멍(pore)에 흡착하는 것이며, 둘째는 흡착되어 있던 수소 원자들이 박막 내부로 이동/확산하는 것으로 알려져 있다[6].

한편, peak I은 흡착된 수소 원자에 의해 벌크 전해질로부터 확산되는 수소 이온이 영향을 받아 발견되는 것으로 판단될 뿐 이에 대한 자세한 연구는 계속 수행되어야 할 것으로 생각되었다. 그러나 peak I은 매우 약하게 발견되는 것으로 보아서 졸-겔법으로 제조한 박막 전극에서는 이 영향이 매우 작은 것임을 알 수 있었다. peak II는 박막 표면에 흡착되는 수소 이온의 환원 반응에 의한 수소 발생이 목측된 지역으로서 이 지역은 박막 내부로 수소 원자의 지속적인 확산 및 수소 가스로 환원되는 전하 전달 저항의 감소에 의하여 박막의 균열 등이 예측되는 지점이기도 하였다. 이후에 peak III을 지나면서 최초의 평형 전위까지 텅스텐 브론즈의 분해 반응이 일어나게 되어 박막에서 전해질 계면으로 수소 이온의 확산이 나타나게 된다.

Fig. 8은 다중 순환 전류-전위 곡선(MCV)을 나타내며, 평형 전위보다 최소 약 0.5V부터 최대 약 1.5V에 대한 발색 반응의 과전압 범위 내에서 전위를 세분하여 인가한 결과, 안정된 EC 반응을 나타내는 음

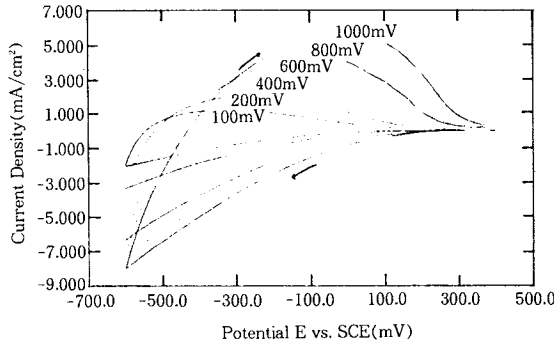


Fig. 10. Cyclic voltammogram of tungsten oxides thin film with various scan rates.

의 과전압의 범위는 약 0.8V 이내임을 알 수 있었다. 이때 본 연구에서 제조한 ITO/WO₃ 박막 전극의 전하 전달 밀도(CTD)의 변화는 Fig. 9와 같이 순환 횟수가 증가함에 따라 전하 전류 밀도가 다소 감소함을 알 수 있었으며, 이는 순환 횟수가 증가함에 따라 텅스텐 산화물 박막이 황산 수용액 내로 용해되는 것과 발색시 박막내로 들어가는 전하량이 소색시에 완전히 빠져 나오지 못함으로 다음 순환 시에 들어가는 전하량이 감소하는 것으로 판단된다. 그러나 육안으로 확인한 결과 위에서 제조한 박막들은 수백회 이상의 순환에서도 소·발색에 의한 색갈 변화 정도가 균일한 것을 발견할 수 있었으며, 이는 지금까지 알려져 있듯이 물리적 방법으로 제조한 텅스텐 산화물 박막이 황산 전해질내에서 용해 및 박리 현상으로 말미암아 소·발색의 순환 횟수가 그다지 높지 않다는 것과 비교하여 볼 때 본 연구에서 졸-겔법으로 제조한 박막이 황산 전해질 내에서 상대적으로 안정함을 알 수 있었다. 또한 이미 보고된 바와 같이 전자-선 증발법으로 제조한 텅스텐 산화물 박막 전극의 전하 전류 밀도는 순환 횟수에 따라 급격히 감소한 반면[6], 본 실험에서 제조한 박막은 상대적으로 감소 추세가 느림을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 9는 순환 횟수가 증가하면 전하 이동량이 조금씩 감소하고 가역성이 증가하는 것을 나타내고 있지만, 박막내로 주입되는 전하량이 적을수록 발색은 상대적으로 약해지므로 여기서 가역성의 증가는 큰 의미는 없는 것으로 판단된다.

3.3. 비가역 반응에 대한 Randles-Sevick식에 의한 확산 계수의 측정

Fig. 10은 여러 가지 전위 주사 속도에 대한 순환

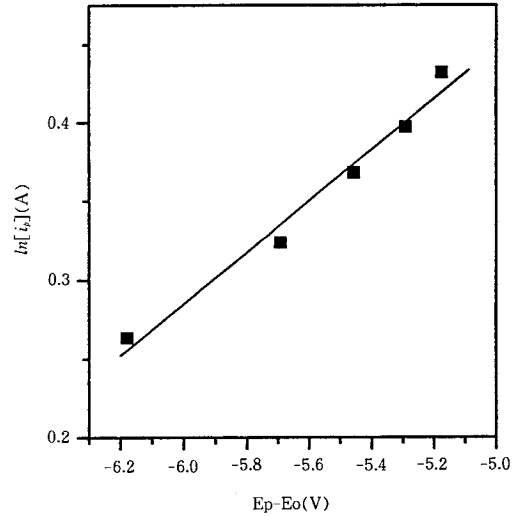


Fig. 11. Randles-Sevick plot of peak current vs. E_p-E₀.

전류-전위 곡선을 작성한 결과를 나타내고 있다. Fig. 10에서 알 수 있듯이 전위 주사 속도의 증가는 발색 반응의 기율기를 증가시켰으며, 소색 반응의 최대 전류 밀도값과 최대 전위값이 증가함을 알 수 있었다. 여기서 구한 최대 전류값, 최대 전위값 및 전위 주사 속도 등의 값을 비가역 반응에 대한 Randles-Sevick식에 적용하여 확산 계수를 구하였다[7]. 비가역 반응에 대한 Randles-Sevick 식은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n(\alpha n_a)^{1/2} A C_0^* D_0^{1/2} \nu^{1/2} \quad (1)$$

$$i_p = 0.227 n F A C_0^* R^* \exp[-(\alpha n_a F / RT)(E_p - E^0)] \quad (2)$$

여기서 i_p=음극최대전류값 (cathodic peak current in amperes)

ν=전위 주사 속도 (scan rate, V/sec)

n=전하 이동 수 (the number of electrons transferred)

α=이동계수 (the transfer coefficient)

n_a=속도 결정단계에서의 전하수 (the apparent number of electrons involved in the rate determining step)

A=전극면적 (the electrode area, cm²)

C₀^{*}=전극내의 이온농도 (mole/cm³)

D₀=확산계수 (the diffusion coefficient, cm²/s)

E_p=최대전위값 (the peak potential, V)

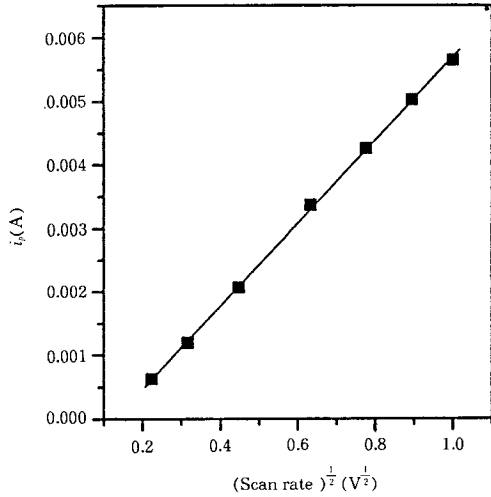


Fig. 12. Randles-Sevick plot of peak current vs. (scan rate)^{1/2}.

여기서 식(2)는 $\ln[i_p]$ 와 $(E_p - E^0)$ 가 선형적으로 비례하여야 하고, 그 기울기는 $(an_\alpha F/RT)$ 의 값을 갖는다는 것을 내포하고 있다. Fig. 11은 Fig. 10에서 구한 결과를 식(2)에 대입하여 작성한 그래프이며, 여기서 구한 기울기로부터 an_α 값을 계산할 수 있었다. C_p 값은 환원 반응에 의하여 박막 내부로 삼입된 수소 원자가 소색 반응시 황산 전해질 계면으로 빠져나가기 시작할 때의 수소 이온 농도로서 수소 가스 발생 등을 고려하지 않고 일정하다는 가정 하에 계산하였다. 식(1)에서 i_p 와 $\nu^{1/2}$ 는 비례 관계가 있음을 알 수 있는데, Fig. 12에서 볼 수 있듯이 실험 결과와 이론식이 잘 일치함을 알 수 있었다. 식(2)에서 구한 an_α 값을 식(1)에 대입하여 확산 계수 D 를 계산한 결과 $5.29 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 의 값을 얻을 수 있었다.

3. 4. 발색 반응의 전하 전달 속도

졸-겔법으로 제조된 텅스텐 산화물 박막의 발색 반응에 대한 전하 전달 속도는 황산 전해질 농도가 0.1N일 때 음극 Tafel분극 곡선을 작성한 결과 Fig. 13과 같이 음극 Tafel분극 곡선을 얻을 수 있었다. Tafel 외삽법에 의하여 이온 교환 전류 밀도(i_0)는 $2.5 \times 10^{-8} \text{A}/\text{cm}^2$ 로 측정되었으며, 이는 전자-선 증발법으로 제조한 비정질의 텅스텐 산화물에 대하여 측정된 $1.2 \times 10^{-7} \text{A}/\text{cm}^2$ 보다 느린 발색 반응을 나타냄을 알 수가 있었다[6].

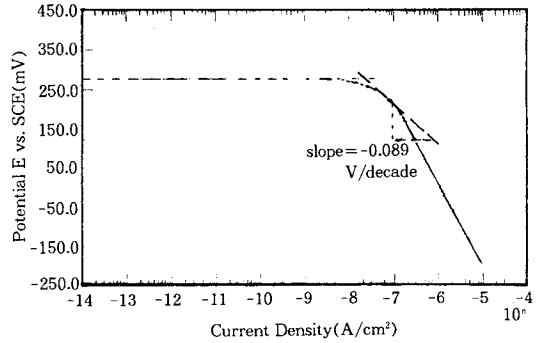


Fig. 13. Tafel plots for the cathodic coloring reaction in deaerated 0.1N H₂SO₄.

5. 결 론

1. W-IPA 졸 용액으로 제조한 ITO/WO₃ 박막 전극은 XRD 분석 결과 비정질임을 알 수 있었으며, SEM으로 조사된 전극의 미세 구조로부터 박막 표면은 전체적으로 균일하였으나 약간의 결함과 결함 주위로 균열을 볼 수도 있었다.

2. 침적 도포 횟수에 따른 막의 두께는 거의 선형적 비례관계로 증가하였으며, 5회이후 1회 침적 도포 시에 60Å의 두께로 막이 생성되는 것을 알 수 있었다.

3. 졸 용액의 농도, 열처리 조건 그리고 침적 도포 횟수를 변화시키면서 졸-겔법으로 제조한 ITO/WO₃ 박막 전극들 중 2g/10mL(W-IPA/H₂O) 졸 용액에 15회 침적 도포하여, 65~70°C에서의 예비 열처리, 230~240°C에서의 최종 열처리를 하는 조건으로 제조된 텅스텐 산화물 박막이 수백회 이상의 안정된 소·발색 현상을 나타내었다.

4. 다중 순환 전류-전위 곡선으로 부터 순환 횟수가 증가함에 따라 대체적으로 이온 교환 전류 밀도가 다소 감소함을 발견할 수 있었으나, 전자-선 증발법 등의 다른 물리적 방법으로 제조한 박막 전극이 황산 전해질에 의하여 심한 용해/박리 현상에 의하여 적은 순환임에도 불구하고 소·발색 현상이 감소하였던 것과 비교하여 볼 때 상대적으로 졸-겔법으로 제조된 박막이 황산 전해질 내에서 안정함을 알 수 있었다.

5. 전위 주사 속도 변화에 따른 전류-전위 곡선들로부터 구한 피크 전류 및 전위를 비가역계의 Randles-Sevick식에 대입하여 수소의 확산 계수를 계산한 결과 $5.29 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 임을 알 수 있었다.

6. 졸-겔법으로 제조된 텅스텐 산화물 박막의 발색

반응에 대한 전하 전달 속도는 황산 전해질 농도가 0.1N일 때 $2.5 \times 10^{-8} \text{A/cm}^2$ 인 이온 교환 전류 밀도 값으로 측정되었으며, 이는 전자-선 증발법으로 제조한 비정질의 텅스텐 산화물에 비하여 느린 발색 반응을 나타냄을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 과학 재단 지원(과제번호: 93-0300-01-01-3)으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Furuta et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, L768 (1981).
2. S. K. Deb, *Philos. Mag.*, **27**, 801(1973).
3. Brinker, "Sol-Gel Science", John wiler & Sons, New York (1987).
4. H. Unuma, K. Tonooka, and Y. Suzuki, *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 1248(1986).
5. K. Nonaka, A. Takase, *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**, 274(1993).
6. O. Bonke et al., *J Appl. Electrochem.*, **18**, 447 (1995).
7. 井上 徹 等, "電氣化學測定法(上)", 160, 技報堂 出版株式會社(1984).