나노날알 SnO₂-ZnO 복합전극의 제조 및 염료감응 태양전지 특성연구

이정훈 · 문수연 · 신유주*

가톨릭대학교 화학과

(접수 2011. 12. 7; 게재확정 2011. 12. 20)

Fabrication of Nano-Grain SnO₂-ZnO Composite Electrodes and Their Photovoltaic Properties for Dye-Sensitized Solar Sell

Jung-Hoon Lee, Soo-Yeon Moon, and Yu-Ju Shin*

Department of Chemistry, the Catholic University of Korea, Bucheon, Gyeonggi-do 422-743, Korea

*E-mail: yujushin@catholic.ac.kr

(Received December 7, 2011; Accepted December 20, 2011)

주제어: 나노날알 구조, SnO₂-ZnO 전극, 광전특성 염료감응 태양전지

Key words: Nano-grain structure, SnO₂-ZnO electrode, Photovoltaic properties, Dye-Sensitized Solar Sell

서 론

염료감응 태양전지는(Dye sensitized solar cell; DSSC) 기존 실리콘 태양전지에 비해 낮은 제조원가, 투명성, 유연성 및 다양한 채색성으로 인해 많은 연구가 수행되고 있다. TiO₂ 나노입자는 대표적인 광전극 물질로 이를 적용한 DSSC는 11%의 높은 에너지 변환 효율을 달성한 바 있다.^{1,2} 최근에는 보다 높은 효율을 달성하기 위해서 나노볼,^{3,4} 나노막대^{5,6} 등 다양한 나노구조물을 전극에 적용하거나, TiO₂를 대체할 수 있는 다양한 전극물질 개발이 활발하게 진행되고 있다. 광전현상을 나타내는 금속산화물로는 TiO₂ 이외에도 ZnO, SnO₂, Nb₂O₅, WO₃ 등이 알려져 있으나,⁷⁻¹⁰ 이들 중 ZnO와 SnO₂가 가장 집중적으로 연구되고 있다.

ZnO는 (밴드갭 3.2 eV) 전도띠 에지 에너지가 TiO₂와 거의 비슷하다는 점과¹¹ 다양한 나노구조물이 가능하다는 점에서 전극물질로 강점이 있으나, 염기성이 높아(등전점 pH=9) 유기산인 루테늄 염료에 표면이 용해되는 단점으로 응용에 한계를 보이면서 최대 효율은 5-6% 정도에 머무르고 있다.¹² 이와는 반대로 SnO₂(밴드갭 3.4 eV)는 산에 대한 안정성은 뛰어나지만, 전도띠 에지 에너지 준위가 TiO₂, ZnO에 비해 약 0.3 V 낮은 기전력(Voc) 이 0.3-0.4 V로 비교적 작고 효율 역시 1-2%로 낮은 단점이 있다.^{13,14} 이는 SnO₂의 나노입자의 크기가 4-5 nm 정도로 매우 작아 표면 상태(surface trap state)의 농도가 높고 recombination 이 빠르게 일어난다는 점과 전극막 내부에 형성되는 공

극의 크기가 작아 적절한 전해질 확산경로를 확보하기가 어렵기 때문이다.¹⁵ 그러나 나노볼 형태 등 2차 나노구조를 도입하거나,¹⁶ SnO₂ 전극 표면을 MgO 등으로 코팅처리하면, Voc가 크게 증가하고 이에 따라 효율 역시 증가하는 연구도 보고된 바 있다.^{17,18}

특히 ZnO와 SnO₂를 아세트산의 존재 하에 혼합한 복합전극 DSSC의 경우, 효율이 3-5.1%로 향상되는데 이는 광전자의 전극 내 주입과정과 확산과정이 개선되었기 때문으로 보고된 바 있다.¹⁹ 그러나 아세트산이 ZnO를 용해시킨다는 것을 고려하면 이러한 ZnO-SnO₂ 복합전극은 ZnO @SnO₂ core-shell 입자전극의 성격이 크고, 전술한 바와 같이 표면상태의 개선에 의한 것이라는 해석도 가능하다. 본 논문에서는 이러한 용해된 ZnO 성분이 없는 단순 나노볼 SnO₂-ZnO 복합전극을 아세트산 없이 제작하고 이를 적용한 DSSC의 광전특성을 조사하여 SnO₂-ZnO 복합화의 영향에 대하여 연구를 수행하였다.

실 험

SnO₂ 수용액 콜로이드와 (Alfa Aesar; 4-5 nm, 15% 수용액) 200 nm 크기의 ZnO를 혼합하여 복합전극재료로 사용하였다. ZnO는 보고된 바와 같이 물의 함량을 조절하여 sol-gel 법으로 합성하여 사용하였다.^{16,20,21} 0.15 M Zn(CH₃COO)₂·2H₂O 에탄올 용액 400mL를 20분간 환류한 후 얼음으로 냉각하였다. 여기에 0.21 M LiOH·H₂O 에탄올 용액 400 mL를 1시간에 걸쳐 강한 교반과 함께 적가하였

다. 이 Zn-acetate-OH 졸 용액에 56 mL의 증류수를 다시 2 시간에 걸쳐 적가하면 약간 탁한 ZnO sol 용액이 얻어지는데, 이를 150 °C에서 6시간 동안 수열반응을 시키면 200 nm ZnO 입자를 얻게 된다. 생성물은 에탄올로 여러 번 세척하여 회수하였다. SnO₂-ZnO 혼합전극용 페이스트는 SnO₂ 대비 ZnO의 질량비 ZnO/SnO₂를 0-100%로 변하시키면서 제조하였다. 40 w%의 hydroxypropylcellulose (HPC, Aldrich, M.W.=80,000)가 고분자 thicker로 사용되었고, 전해 산화물의 질량비가 13w%가 되도록 에탄올을 첨가한 후 24시간 강하게 교반하여 점도가 높은 페이스트를 준비하였다. 이 페이스트를 FTO glass에 (Pilkington TEC 8) doctor blade 법으로 도포하였고, 5 시간 동안 상온에서 건조한 후 500 °C에서 30분간 소결하여 광전극막을 완성하였다. 이렇게 준비된 전극막들은 0.3 mM ruthenium dye Ru[dcbpy(TBA)₂]₂(NCS)₂[N719] 에탄올 염료용액에 넣고 60 °C에서 두 시간 동안 방치하여 염료를 흡착시킨 후 에탄올로 세척한 후 상온에서 건조하였다. 광전극 양극은 나노 Pt 입자가 코팅된 FTO glass를 사용하였고 두 전극판은 열가소성 필름 Surlyn(Dupont; t=30-μm)를 이용하여 결합되었다. 산화환원 전해질은 0.6 M 1-hexyl-2,3-dimethyl imidazolium iodide(C6DMI), 0.2 M LiI, 0.04M I₂, 그리고 0.5M *tert*-butyl pyridine(TBP)를 3-methoxy propionitrile (MPN)/acetonitrile(ACN) (1:1v/v)의 혼합용매에 녹여 5시간 교반한 후 사용하였다.

FE-SEM사진은 Jeol사의 JSM 700F를 이용하여 촬영되

었으며 I-V 거동은 Xenon 램프가 장착된 Yamasida Denso사의 solar simulator(Class A)를 이용하여 AM 1.5 global 조건하에서 Kiethley 2400 digital source-meter를 이용하여 측정되었다. 표준조사량은 NREL에서 인증한 표준 단결정 Si-태양전지를 이용하여 보정하였다. IPCE는 Photovoltaic Measurement사의 Xenon 램프를 광원으로 한 IPCE spectrometer를 이용하여 400-800nm 영역에서 측정되었고 할로젠 백색광이 바이아스광으로 적용되었다.

결과 및 논의

Fig. 1은 SnO₂-ZnO 복합전극의 FE-SEM 사진이다. ZnO가 첨가되지 않은 순수한 SnO₂ 전극은 5 nm 정도의 미세 SnO₂ 입자가 평탄한 표면을 이루고 있고 작은 공극들이 사이에 존재함을 알 수 있다. 반면에 ZnO 입자가 첨가된 모든 복합전극은 SnO₂-ZnO 입자들이 서로 agglomeration되어 900 nm 정도 직경의 낱알형의 복합입자가 형성되어 이들이 서로 연결되어 전극이 형성된 것을 보여준다. ZnO의 함량이 20% 이상으로 증가한 복합전극에서는 ZnO 입자가 표면에서 관찰되는데, 이는 복합입자들의 형성 과정을 시사하고 있다. 즉, ZnO 입자들은 SnO₂ 콜로이드 용액 내로 첨가될 때 매우 잘 분산되고 이 과정에서 미세한 SnO₂ 입자들이 ZnO 표면에 부착되어 SnO₂-ZnO 복합입자 단위가 만들어지고, 이들이 남아있는 SnO₂ 입자와 함께 복합입자를 형성하는 것으로 판단된다. ZnO 함량이 낮은

Fig. 1. SnO₂-ZnO 전극막의 FE-SEM 사진. (a) SnO₂ 나노입자 전극 (inset; 200nm ZnO), (b) ZnO/SnO₂ = 5%, (c) 10%, (d) 20%, (e) 30%, (f) 50%, (g) 70%, (h) 100%, (i) ZnO/SnO₂ = 100%를 5M 아세트산으로 14시간 처리한 전극. 스케일 바는 1 μm.

Fig. 2. SnO₂-ZnO 복합전극 (ZnO/SnO₂ 10%)의 FE-SEM 사진. 원래 전극 (a), 물 (b), 1M 암모니아 (c) 및 에탄올을 (d) 10 w% 첨가한 페이스트로 제작한 전극. 스케일 바는 1 μ m.

경우 복합입자의 표면에서 ZnO를 관찰하기가 어려운 것도 이러한 논의를 뒷받침하고 있다. SnO₂ 입자수가 충분한 경우 ZnO의 표면을 모두 잘 감싸서 ZnO가 외부로 노출되지 않도록 하는 것이 가능하지만 ZnO의 함량이 상대적으로 높아 SnO₂의 입자수가 줄어들게 되면 ZnO의 표면을 완벽하게 감싸는 것이 불가능해지고 이에 따라 ZnO의 표면이 외부에 노출된 채로 복합입자가 형성될 것이기 때문이다.¹⁶

Fig. 2는 SnO₂-ZnO 콜로이드 용액(ZnO 10%)에 물, 1 M 암모니아 및 에탄올을 10 w% 첨가할 때 나타나는 복합입자의 변화를 나타낸 것이다. 물을 첨가하면 입자의 크기는 2 μ m 정도로, 암모니아를 첨가한 경우 3-5 μ m 크기로 크게 증가하였다. 반면에 에탄올의 경우 복합입자가 잘 형성되지 않았다. 이러한 결과는 OH⁻ 이온농도가 ZnO, SnO₂ 입자표면 -OH기의 농도에 영향을 미칠 것임을 고려할 때 복합입자가 형성될 때의 입자간 상호작용은 주로 ZnO와 SnO₂의 표면에 존재하는 -OH기를 통한 수소결합을 통해 이루어진다고 생각된다.

SnO₂ 전극처럼 전극표면이 단순한 미세 나노입자의 집합체로 형성되는 경우와는 달리 본 연구에서 합성된 SnO₂-ZnO 복합입자는 전극 내에 매우 큰 공극을 형성하게 된다. 이는 전해질의 침투와 확산에 매우 유리할 것으로 생각된다. 한편, 일부 복합전극들은 아세트산 5M로 14 시간 처리하여 ZnO를 제거하는 것을 시도하였는데, ICP 분석결과 ZnO의 함량이 높을수록 제거되는 비율은 점점 낮아져 ZnO의 초기 함유량 대비 제거된 비율 ZnO_{제거}/ZnO_{초기}는 0.91(ZnO 함량 10%), 0.70(30%), 0.63(100%)로 각각 나타났다. 이 결과는 ZnO의 함량이 높은 복합입자의 경우 아세트산 용액이 내부로 침투해가는 것이 점점 어려워진다는 것을 의미하고 이는 SnO₂-ZnO 복합입자 내

에서 ZnO, SnO₂ 입자간 결합이 더욱 강해져 치밀한 구조를 형성하는 것을 의미한다. DSSC의 전극특성의 관점에서 보면 복합전극의 치밀한 구조는 첫째로 염료분자, 전해질의 복합입자 내 침투가 어려워질 것과, 둘째로는 복합입자간 SnO₂에 의한 연결 상태가 악화될 가능성 또한 시사하고 있다. 또한 Fig. 2(i)에서 나타난 바와 같이 제거된 ZnO가 남기는 표면의 구멍은 그 크기가 ZnO와 일치하여 (Fig. 2(a)) 두 입자의 혼합과정에서 ZnO가 용해되지 않았음을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 SnO₂-ZnO 복합전극 DSSC의 I-V 특성 거동을 보여주고 있다. SnO₂ 단순 전극의 I-V특성은 Voc=0.465V, Jsc=7.49 mA/cm², ff=47.7%, 에너지변환효율=1.66%로 기존 연구결과와 비슷하게 나타났다. ZnO가 첨가되면 초기에 Voc는 급격하게 증가하고 30% 이후에는 0.71V 근방에서 안정화 되었다. ff 역시 Voc와 유사하게 ZnO의 첨가에 따라 70-75% 영역으로 크게 증가하였다. 반면에 Jsc는 ZnO 5%까지만 약간 증가하다가 이후에는 감소하여 ZnO 50%의 경우 1.82 mA/cm²의 최소값을 보여주는데 이는 초기값 대비 1/4에 해당한다. 이후 다시 증가하여 ZnO

Fig. 3. 나노날알 SnO₂-ZnO-DSSC의 I-V 커브와 (a) 주요 광전 상수의 변화추이 (b).

100%는 5.88 mA/cm^2 을 나타내었다. 변환효율의 전체적인 거동은 J_{sc} 와 유사하였다. 즉 ZnO 5%의 경우 3.96%로 최대효율을 보였고, 다시 2.19%(10%), 1.29%(30%), 0.90%(50%)로 감소하다가 1.10%(70%), 2.98%(100%)로 증가하는 거동을 나타내었다.

SnO_2 는 TiO_2 에 비해 CBE가 약 0.3 eV가 더 낮은 에너지 준위를 나타내고 있어 V_{oc} 의 감소는 불가피하다. 또한 SnO_2 입자는 높은 표면상태(surface trap state)를 나타내고 $\text{SnO}_2 \rightarrow \text{I}^-/\text{I}_3^-$ 전해질로의 빠른 전하재조합(recombination)으로 V_{oc} 는 더 낮아지는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 관측된 나노입자 전극의 0.465 V는 이를 반영하고 있다. SnO_2 -ZnO의 복합전극은 많은 연구자에 의해 조사되었고 팔목할 만한 변환효율의 증대가 보고되었다. 그 원인으로는 크게 두 가지 요인이 고려되고 있는데, 첫째로는 ZnO가 SnO_2 표면에 코팅되어 퍼텐셜에너지 장벽의 역할을 하는 것이다. ZnO의 CBE는 TiO_2 와 유사한 위치에 존재하므로, SnO_2 입자 표면의 낮은 에너지를 갖는 전자들이 I^-/I_3^- 전해질로 이동하는 것을 제한하는 것이다. 이러한 core-shell 형태의 복합전극들은 Zn-acetate 등을 SnO_2 콜로이드에 첨가하여 제조되어 V_{oc} 및 변환효율의 향상을 보여준다.²² 다른 방법으로는 크기가 큰 ZnO 입자를 SnO_2 와 섞어 복합전극을 만드는 것으로 이때에는 높은 운동에너지를 갖는 전자들로 인한 전하분리가 크게 개선되는 것으로 제안된 바 있고 변환효율은 8% 근방의 큰 값을 보였다.²³ 하지만 이 경우에도 부가적인 첨가물로서 Zn-아세테이트나 아세트산을 첨가하는 것이 일반적이어서 SnO_2 의 표면에 퍼텐셜에너지 장벽이 형성되는 것도 가능하여 광전특성의 향상은 두 요소가 복합적으로 작용한 결과로 생각된다. 본 연구에는 두 입자를 혼합한 것 이외에 Zn-아세테이트나 아세트산 등을 첨가하지 않았기 때문에 SnO_2 표면의 개질은 불가능하므로 이에 따른 전하 재조합의 개선 효과는 배제할 수 있다. 반면에 SnO_2 -ZnO의 복합전극에서의 전하분리의 향상은 가능하지만 본 연구에서는 기존연구에서 ZnO의 함량이 50% 근방에서 최대의 성능향상을 유도한 것과는²³ 달리 단지 5%의 ZnO 첨가에서 가장 높은 V_{oc} 및 변환효율이 얻어진 것은 이러한 전하분리 향상만으로는 설명하기에 미흡한 것으로 생각된다.

본 연구에서 관측된 광전특성 향상의 일차적 요인은 전극의 독특한 나노구조로 생각된다. 기존의 복합전극들은 대개 단순한 나노입자의 혼합체이지만 이 연구에서 제조된 복합전극은 SnO_2 -ZnO가 서로 뭉쳐서 낱알모양의 2차 구조를 띠고 이들이 서로 연결되면서 전극을 이루고 있는 형태를 보였다. 특히 ZnO의 첨가량이 작은(5-10%) 경우에도 이러한 2차구조가 나타나고 첨가량이 증가해도

그 형태상의 변화는 거의 없다는 점과 최고효율이 ZnO 5%에서 나타나는 것은 매우 흥미롭다. 이 두 가지 사실은 관측된 광전특성 향상의 일차적 요인이 전극의 독특한 나노구조로 생각할 수 있기 때문이다. ZnO 첨가량이 50% 이하 영역에서는 ZnO의 역할이 SnO_2 나노입자가 낱알형태로 뭉쳐 2차구조를 갖도록 하는 것 이외에는 큰 역할이 없는 것으로 생각된다. 즉, V_{oc} 는 SnO_2 -ZnO전극이 나노낱알 구조를 띠자 곧 증가하였고, 계속 그 값이 유지되었는데, 이는 나노낱알 구조가 recombination을 감소시키는 데 유리한 구조임을 의미한다.

나노낱알 구조는 두 가지 측면에서 recombination을 줄이는 데 기여할 수 있을 것으로 기대된다. 우선 낱알을 이루면서 입자간의 연결성이 더욱 강화되는 것을 생각할 수 있는데 이는 전극 내 전자확산을 촉진시킬 수 있다. 더욱 중요한 것은 낱알입자간의 큰 공극공간이 존재한다는 사실이다. 큰 공극들이 이루는 전해질의 넓은 확산경로는 I_3^- 이온이 신속하게 전극외부로 확산되어 나갈 수 있도록 도와주고 이에 따라 전극-전해질 계면의 I_3^- 이온의 농도는 기존 전극에 비해 낮아질 것으로 생각된다. 이에 따라 전극의 표면상태에 갇힌 전자들의 재조합은 줄어들고 V_{oc} 와 fill-factor가 증가하는 결과가 가능하다. J_{sc} 의 경우는 단순 SnO_2 전극에 비해 ZnO 5%를 첨가한 전극은 재조합의 감소로 약간 증가하고, 이후 ZnO 50%까지 감소하는데 이는 이 영역에서 나노낱알 전극에서 ZnO의 광전특성 기여분은 그리 크지 않음을 시사하고 있다. ZnO 입자크기가 크다는 점과 ZnO의 함량이 아직은 독자적인 ZnO 연결네트워크를 형성하기에는 부족하다는 점, 그리고 ZnO의 CBE가 상대적으로 높다는 점 등을 고려하면 SnO_2 의 표면적은 ZnO 함량에 반비례하고 이에 따라 감소하고 초기 광전자생성량이 줄어드는 것이 J_{sc} 의 감소원인으로 생각된다. ZnO 함량이 70%이상이 되면 ZnO 입자간의 연결네트워크가 일부 가능해지면서 J_{sc} 와 변환효율이 다시 증가하는 것으로 해석된다.

Fig. 4는 SnO_2 -ZnO DSSC의 IPCE 결과를 보여준다. IPCE($\lambda_{\text{max}}=520 \text{ nm}$)의 ZnO 함량별 변화는 J_{sc} 의 거동과 매우 유사하여, 나노낱알 구조가 형성되면 값이 크게 증가하지만, 이 후에는 ZnO 함량에 따라 감소하여 광전자의 형성도 SnO_2 네트워크에서 주로 일어남을 시사하고 있다. Fig. 4(b)는 정규화된 IPCE거동을 보여준다. 장파장 영역에서의 IPCE 값은($\lambda=630 \text{ nm}$) 낱알이 형성될 때 크게 증가하고, 이 후에는 완만하게 증가한다. 이는 나노낱알구조가 도입되면 SnO_2 -ZnO전극에 광산란 효과를 증가시킬 수 있음을 의미한다. ZnO 함량이 10% 이상에서는 입자크기가 큰 ZnO 입자의 개수가 증가하여 추가적인 광산란 효과가 나타나지만, 전체적으로는 나노낱알 구조의 효과

Fig. 4. 나노날알 SnO₂-ZnO-DSSC의 IPCE (a) 및 상대 IPCE 거동 (b) (inset 630 nm에서의 상대 IPCE 값의 변화추이).

가 지배적이라고 할 수 있다.

본 연구에서는 나노날알 구조의 SnO₂-ZnO 복합전극은 ZnO가 SnO₂ 입자 표면을 coating하는 것이 아니라 SnO₂ 입자의 뭉침을 도와주어 SnO₂ 입자간 연결성을 증대시키고, 전극막에 큰 공극을 형성하는 역할을 하는 것을 알 수 있었다. 그 결과 SnO₂-ZnO 복합전극은 표면상태가 개선되어 Voc가 향상되었고, 장파장 영역에서 광산란 효과를 나타냄을 확인할 수 있었다.

Acknowledgements. 본 연구는 가톨릭대학교 연구기금 (2010)에 의해 지원되었고 이에 감사를 표한다.

REFERENCES

1. Gratzel, M.; O'Regan, B. *Nature* **1991**, *353*, 737.
2. Gratzel, M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2004**,

- 164, 3.
3. Chou, T. P.; Zhang, Q.; Fryxell, G. E.; Cao, G. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2588.
4. Zhang, Y.; Wu, L.; Liu, Y.; Xie, E. J. *Phys. D: Appl. Phys.* **2009**, *42*, 085105.
5. Kim, K. S.; Kang, Y. S.; Lee, J. H.; Shin, Y. J.; Park, N. G.; Ryu, K. S.; Chang, S. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 295.
6. Law, M.; Greene, L.; Johnson, J. C.; Saykally, R.; Yang, P. *Nature Materials* **2005**, *4*, 455.
7. Quintana, M.; Edvinsson, T.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1035.
8. Lenzenmann, F.; Krueger, J.; Burnside, S.; Brooks, K.; Gratzel, M.; Gal, D.; Ruhle, S.; Cahen, D. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6347.
9. Tennakone, K.; Senadeera, G. K. R.; Perera, V. P. S.; Kottegoda, I. R. M.; De Silva, L. A. A. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2474.
10. Zheng, H.; Tachibana, Y.; Kalantar-zadeh, K. *Langmuir* **2010**, *26*, 19148.
11. Huang, M. H.; Mao, S.; Feick, H.; Yan, H.; Wu, Y.; Kind, H.; Weber, E.; Russo, R.; Yang, P. *Science* **2001**, *292*, 1897.
12. Keis, K.; Bauer, C.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Westermarck, K.; Rensmo, H.; Siegbahn, H. *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, *148*, 57.
13. Green, A. N. M.; Palomares, E.; Haque, S. A.; Kroon, J. M.; Durrant, J. R. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12525.
14. Chappel, S.; Zaban, A. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2002**, *71*, 141.
15. Shin, Y. J. *Polymer Science and Technology* **2006**, *17*, 446.
16. Lee, J. H.; Park, N. G.; Shin, Y. J. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2011**, *95*, 179.
17. Senevirathna, M. K. I.; Pitigala, P. K. D. D. P.; Premalal, E. V. A.; Tennakone, K.; Kumara, G. R. A.; Konno, A. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2007**, *91*, 544.
18. Green, A. N.; Palomares, E.; Haque, S. A.; Kroon, J. M.; Durrant, J. R. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12525.
19. Kay, A.; Gratzel, M. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2930.
20. Spanhel, L.; Anderson, M. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2826.
21. Meulenkamp, E. A.; *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5566.
22. Niinobe, D.; Makari, Y.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Yanagida, S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17892.
23. Tennakone, K.; Kumara, G. R. R. A.; Kottegoda, I. R. M.; Perera, V. P. S. *Chem. Commun.* **1999**, 15.