



잉크젯 프린팅을 이용한 초박막 투명 TiO₂ 코팅층 제조

윤초롱^a, 오효진^a, 이남희^a, Guo Yupeng^a, 이원재^b, 박경순^a, 김선재^{a*}

^a세종대학교 나노신소재공학부, ^b한국전기연구원 광전기그룹

Preparation of Ultra-Thin Transparent TiO₂ Coated Film by Ink-Jet Printing Method

Cho-Rong Yoon^a, Hyo-Jin Oh^a, Nam-Hee Lee^a, Yupeng Guo^a,
Won-Jae Lee^b, Kyeong-Soon Park^a, Sun-Jae Kim^{a*}

^aFaculty of Nanotechnology and Advanced Materials Engineering, Sejong University,
Seoul 143-747, Korea

^bElectric and Magnetic Devices Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute,
Changwon 641-120, Korea

(Received July 22, 2007 ; accepted August 29, 2007)

Abstract

Dye sensitized solar cells(DSSC) are the most promising future energy resource due to their high energy efficiency, low production cost, and simple manufacturing process. But one problem in DSSC is short life time compared to silicon solar cells. This problem occurred from photocatalytic degradation of dye material by nanometer sized TiO₂ particles. To prevent dye degradation as well as to increase its life time, the transparent coating film is needed for UV blocking. In this study, we synthesized nanometer sized TiO₂ particles in sols by increasing its internal pressure up to 200 bar in autoclave at 120°C for 10 hrs. The synthesized TiO₂ sols were all formed with brookite phase and their particle size was several nm to 30 nm. Synthesized TiO₂ sols were coated on the backside of fluorine doped tin oxide(FTO) glass by ink jet printing method. With increasing coating thickness by repeated ink jet coating, the absorbance of UV region (under 400 nm) also increases reasonably. Decomposition test of titania powders dispersed in 0.1 mM amaranth solution covered with TiO₂ coating glass shows more stable dye properties under UV irradiation, compared to that with as-received FTO glass.

Keywords : Ink-jet Printing, TiO₂, Brookite, Ultrathin Transparent Film, Amaranth, Photodecomposition

1. 서 론

나노기술의 발전과 함께 소재 분야에서 가장 널리 연구되어지고 있는 반도체 산화물 물질 중 하나인 TiO₂는 물리화학적 안정성과 광학적 안정성을 동시에 지니고 있어, 광촉매¹⁾, 전극재료²⁾, 가스센서³⁾, 광학소재⁴⁾, 수소발생재료⁵⁾ 등과 같이 다양한 분야에 응용되고 있다. 그 중 감응염료가 빛을 흡수하여 광여기된 전자를 산화-환원시켜 전류를 생성하는 염료감응형 태양전지는 1991년 B. O'Regan

과 M. Grätzel에 의해 최초로 발표된⁶⁾ 이후 지난 15년간 염료, 전극 재료, 도전성 투명전극, 전해질, 대극 등에 대해 많은 연구가 진행 중이다. TiO₂는 염료감응형 태양전지에서 가장 많이 사용되는 전극 재료로서 비교적 넓은 띠틈격 에너지를 가지고 있고, 입자크기 및 형상 제어가 용이하며, 루테튬계 염료의 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 에너지 보다 0.2 eV 낮은 곳에 TiO₂의 전도띠가 위치하고 있어 전자의 이동이 자유로운 특징이 있다⁷⁾. 염료감응형 태양전지는 도전성 투명전극, 빛흡수의 역할을 하는 감응염료, 감응염료와의 광화학적 결합을 위한 반도체 산화물의 다공질 층, 요오드화물

*Corresponding author. E-mail : sjkim1@sejong.ac.kr

이온(I⁻) 및 삼요오드화물 이온(I₃⁻)을 함유하는 전해질 용액, 백금 또는 흑연 등의 촉매 기능을 갖는 대극으로 구성되어 있다⁸⁾. 현재 염료감응형 태양전지의 태양에너지 변환효율은 최고 약 11%를 나타내고 있어 저렴하고 단순한 제조공정을 바탕으로 상업화를 추진하고 있으나, 태양전지의 수명이 3년 이내로 매우 짧은다는 문제점이 상업화의 걸림돌이 되고 있다⁹⁾. 염료감응형 태양전지의 수명에 가장 큰 문제점은 TiO₂/UV 광산화에 의해 염료가 분해되는 것으로서 전극 효율에 영향을 미치지 않으면서도 염료분해를 효과적으로 방지할 수 있는 전극 셀의 구성이 요구된다¹⁰⁾. 이러한 염료 분해를 방지하기 위한 목적으로 sol-gel 법을 이용한 TiO₂ 박막을 형성한 후 염료가 잘 결합할 수 있는 다공성 TiO₂ 막을 재형성시키거나¹¹⁾, TiO₂ 다공성 층을 두껍게 하여 자외선으로부터 염료를 보호하기 위한 연구가 진행되고 있다⁹⁾. 그러나, 자외선을 차단하기 위한 TiO₂ 코팅층이 두꺼워지면 태양광의 자외선뿐만 아니라 가시광선을 흡수 또는 반사하여 최대의 광변환 효율을 얻기가 어렵고, 코팅된 TiO₂ 층이 건조 중에 응집되거나 균일한 코팅층을 형성하지 못하면 입계간 저항이 높아져 전류손실이 일어나게 된다. 따라서 현재 사용되는 두께 3~10 μm에 해당하는 TiO₂ 층은 염료감응형 태양전지의 이론 효율에 미치지 못하는 원인 중의 하나가 된다. 이에 본 연구에서는 염료감응형 태양전지의 FTO(Fluorine doped Tin Oxide) 층에 코팅되는 TiO₂ 층의 두께를 줄이기 위한 전 단계 연구로서, 기관으로 사용되는 FTO glass 뒷면에 자외선 차단을 위한 투명 TiO₂ 박막을 잉크젯 프린터를 이용하여 코팅하는 방법으로 자외선 차단에 의한 염료 분해 성능 모사 평가를 통해 염료감응형 태양전지의 수명을 증가시키고자 하였다.

2. 실험

2.1 TiO₂ 졸의 합성 및 코팅

잉크젯 프린팅에 사용될 잉크 제조를 위해 수열 합성법을 이용하여 30 nm 이하의 입자크기를 갖는 TiO₂ 졸을 제조하였다. 먼저 0.1 M TiOCl₂ 수용액에 10% 암모니아수를 이용하여 pH가 7이 될 때까지 첨가한 후 1시간 동안 교반하여 TiO(OH)₂ 수산화물을 제조하였다. 제조된 수산화물 내의 Cl⁻ 이온의 제거를 위해 증류수와 진공여과기를 이용하여 세척한 후 Ti 수산화물을 1 M의 과산화수소에 녹여 노란색의 Ti 전구체 용액을 제조하였다. 제조된 전구체 용액을 STS 316 재질의 autoclave 반응기에 넣고 120°C에서 10시간 동안 반응하였다. 이 때 Ti

의 성장 입자 크기 제어와 결정상 제어를 위해 N₂ 가스를 이용하여 autoclave 내의 압력을 200 bar로 유지시켰다. 제조된 TiO₂ 졸은 압전기 충격 잉크젯 (piezo-electric impulse ink-jet) 방식의 Life jet 200 (Yetek, Korea) 프린터를 이용하여 FTO glass 뒷면에 각각 1~2회 코팅하였다. 코팅된 박막의 균일성 및 밀착성을 증가시키기 위해 잉크젯 프린터의 해상도를 1,440 dpi로 설정하였다. 합성된 졸의 결정상 및 광흡수도 변화 특성을 평가하기 위하여 X-선 회절분석기(Rigaku D/MAX 2500)와 UV-Vis 분광기(Sinco Co. UV S-3100)를 사용하여 분석하였으며, 입자사이즈와 입자형태를 관찰하기 위해 주사전자현미경(Hitachi S4700)을 이용하였다. 또한 합성된 졸의 입도분포는 입도분석기(Photal ELS-8000)를 이용하여 측정하였다.

2.2 촉매막 특성평가

잉크젯 프린팅법으로 코팅시킨 촉매막의 재료학적 특성평가를 위해 코팅 표면의 입자 분포 및 형상을 전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 또한 코팅막에 형성된 TiO₂ 층의 자외선 차단능 평가는 UV-Vis를 이용하였다. 코팅막의 염료분해 특성을 평가하기 위해 적색2호 식용염료로 사용되는 0.1 mM의 amaranth(C₂₀H₁₁N₂Na₃O₁₀S₃, Junsei) 200 cc 수용액을 제조하였다. 제조된 수용액의 광산화에 의한 흡광도 변화를 측정하기 위해 P-25 분말을 0.2 g을 넣은 후 외부의 빛을 차단하여 30분간 자력교반기를 이용하여 교반하였다. 이 후 코팅된 시편을 광원에 접합시켜 시간의 경과에 따른 염료의 분해 특성을 UV-Vis를 이용하여 평가하였다. 이때 광원은 태양광 스펙트럼을 갖는 200 W의 수은-제논 램프를 사용하였으며, 매 20분마다 시료를 채취하여 총 240 분까지 실험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

염료감응형 태양전지의 투명 자외선 차단막 형성을 위해 수열합성법으로 제조한 TiO₂ 졸의 XRD 측정결과를 그림 1에 나타내었다. 외부 압력을 인가하지 않는 일반적인 수열합성공정에서 밀폐된 오토클레이브 내부의 증기압은 3 bar 정도에 지나지 않아 아나타제상의 TiO₂ 졸이 형성되는 것으로 알려져 있다¹²⁾. 그러나 오토클레이브의 반응압력이 증가하거나 용액 중에 Na 이온이 과다하게 존재할 경우 화학적 반응에 의한 산소 또는 수소 기체의 발생으로 반응압력이 30 bar 이상으로 증가하게 되면 브룩카이트상의 미세한 TiO₂ 졸이 형성됨을 보고하

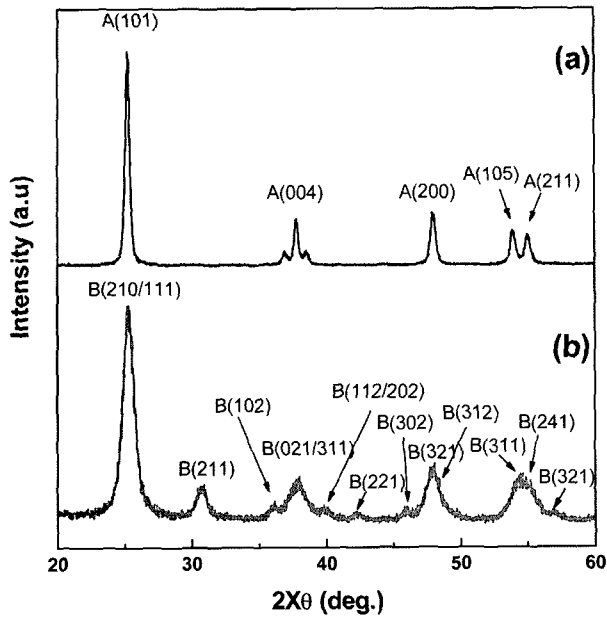


Fig. 1. XRD patterns for TiO₂ powders freeze-dried from sols prepared in the autoclave externally pressurized with N₂ gas of 0 bar (a) and 200 bar (b), respectively.

였다¹³⁾. 그림 1(b)에서 보는 바와 같이 N₂ 가스를 이용하여 반응압력을 200 bar로 유지하여 120°C의 온도에서 10시간 수열합성한 분말의 X-선 회절 시험 결과 30° 부근의 브룩카이트 특성 피크가 형성됨을 확인하였다. 아나타제상 TiO₂와 브룩카이트상 TiO₂의 피크가 대부분의 회절각도에서 유사한 특성을 보이거나 그림 1(b)에서 보는 바와 같이 30.74°에서 나타난 특성피크는 아나타제상에서는 관찰되지 않는다. 따라서 합성된 TiO₂ 졸은 브룩카이트상으로 변환되어 성장하고 있음을 확인할 수 있다. 참고로 브룩카이트상 TiO₂는 아나타제, 루틸상 TiO₂와 같이 정방정계 결정상이 아닌 사방정계 결정상을 가지고 있으며, TiO₆의 팔면체 중심의 Ti 이온이 비대칭적인 6개의 산소원자와 결합하고, 각각의 팔면체는 이웃하는 3개의 팔면체 edge와 결합하여 [100] 방향으로 성장하게 되어 결정축을 기준으로 c-축으로 긴 터널 구조를 이루는 형태이다¹⁴⁾.

그림 2(a)는 합성된 브룩카이트상 TiO₂ 졸을 액체 질소를 이용하여 동결건조한 분말의 전자현미경 관찰결과이다. 본 실험에 사용된 잉크젯 프린터는 Epson Head를 이용한 압전방식의 노즐로서 노즐의 크기가 10 μm로 비교적 크지만 단분산된 입자가 아닌 응집입자 사용 시 노즐에 막힘현상이 나타나는 문제점이 있다. 따라서 균질한 크기의 입자 합성은 잉크젯 프린팅에 있어서 필수 불가결한 조건이라고 할 수 있다. 실제 건조된 분말의 전자현미경 관찰 결과 입자형상은 구형이었으며, 전자현미경 관찰을

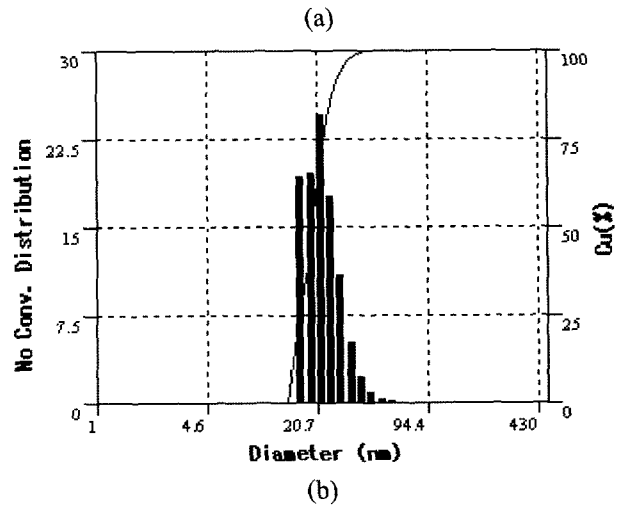
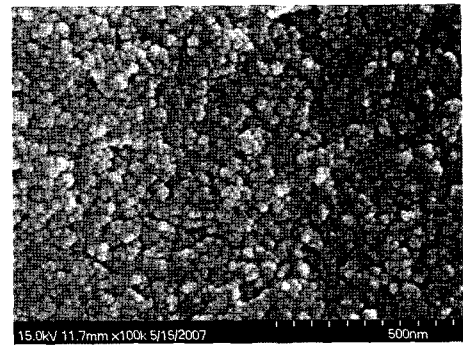


Fig. 2. SEM Image (a) and particle size distribution (b) for TiO₂ powder prepared by freeze-drying of TiO₂ sol after heating Ti precursor solution in the autoclave, externally pressurized with N₂ gas of 200 bar at 120°C for 10 hrs.

위해 Pt-Pd 코팅을 실시하였더라도 입자크기가 20~30 nm에 불가함을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 그림 2의 (b)에 나타난 분말의 입도 분석 결과와도 일치하는 것으로 평균 입자크기가 30 nm로 측정되었으며, 입도 분포 또한 전형적인 가우스 분포를 나타내고 있음을 확인하였다.

그림 3은 합성된 졸과 합성 시 압력을 인가하지 않은 아나타제상 TiO₂의 UV-Vis 비교 결과로서 아나타제상 졸의 경우 350 nm 부근에서 흡광도가 감소하기 시작하여 370 nm 이상의 자외선을 효과적으로 차단할 수 없음을 확인할 수 있다. 반면 브룩카이트상 TiO₂ 졸의 경우 흡광도가 400 nm 이하의 영역에서 대부분의 자외선을 흡수하고 있음을 확인할 수 있다. 따라서 브룩카이트 코팅막을 사용할 경우 자외선 차단 효율이 증가할 수 있음을 추론할 수 있다. 이러한 결과는 브룩카이트상 분말의 광촉매 적용을 위한 B. Otani 등의 연구결과로도 설명될 수 있다¹⁵⁾. 이들의 연구에 의하면 브룩카이트상 TiO₂ 분말이 약한 빛이나 가시광영역에서 아나타제상 보다 효과적인 광촉매로 작용할 수 있다고 보고

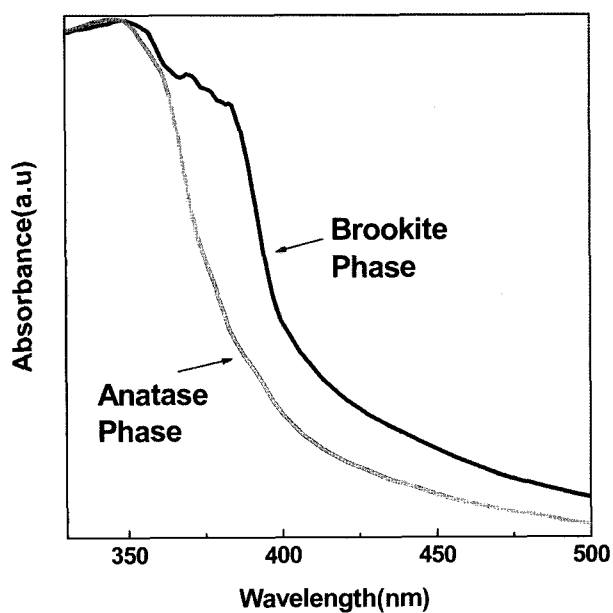


Fig. 3. UV-Vis spectra for TiO₂ sols prepared by freeze-drying of anatase and brookite TiO₂ sol after heating Ti precursor solution in the autoclave externally pressurized with N₂ gas of 0bar and 200bar, respectively.

하였으며, 실제 브룩카이트 졸의 UV-Vis 분석결과가 아나타제상 TiO₂에 비해 장파장 쪽으로 이동하여 자외선뿐만 아니라 일부 가시광선에서도 흡수가 일어나기 때문에 TiO₂에 활성을 미치는 일부 가시

광을 포함하는 자외선 영역을 효과적으로 차단할 수 있을 것으로 판단된다.

그림 4는 브룩카이트상 TiO₂ 나노졸을 이용하여 FTO glass 뒷면에 잉크젯 프린터를 이용하여 1,440 dpi로 코팅시킨 박막의 전자현미경 관찰결과이다. 잉크젯 프린팅은 잉크 입자를 용지위에 분사시켜 인쇄하는 비충격식 방법으로 1960년대 최초의 잉크젯이 개발된 이후 piezoelectric 기술의 발달과 함께 지난 50여년간 비약적인 발전을 이룩하였다. 이러한 잉크젯 기술은 주로 OA(Office Automation)용 컬러프린터로 사용되어 왔으나 최근에는 IT, NT 및 BT 분야의 마이크로 패터닝 공정 또는 3차원 성형 등의 공정에의 응용이 활발히 연구되고 있다¹⁶⁾. 특히 잉크젯 프린팅을 이용한 박막 코팅기술은 100 nm 이하의 균질하고 투명한 코팅층을 형성할 수 있고, 반복적인 코팅 공정을 통해 두께 조절이 용이한 장점이 있다¹⁷⁾. 또한 피코리터 오더로 분사되는 잉크젯의 특성상 분사와 동시에 입자 주위의 용액이 증발-건조되어, 코팅막 형성 방법의 문제점인 코팅 후 건조과정에서 발생하는 입자간 응집현상을 최소화할 수 있으며, 코팅 면적의 제한이 없다. 그림 4의 (a), (b)에서 보는 바와 같이 잉크젯에 의해 코팅된 표면은 코팅 횟수가 증가함에 따라 코팅 표면의 입자 충전률이 달라지고 있음을 알 수 있다. 특히, 코팅 횟수가 1회인 경우 코팅 모재의 일부분이 코팅

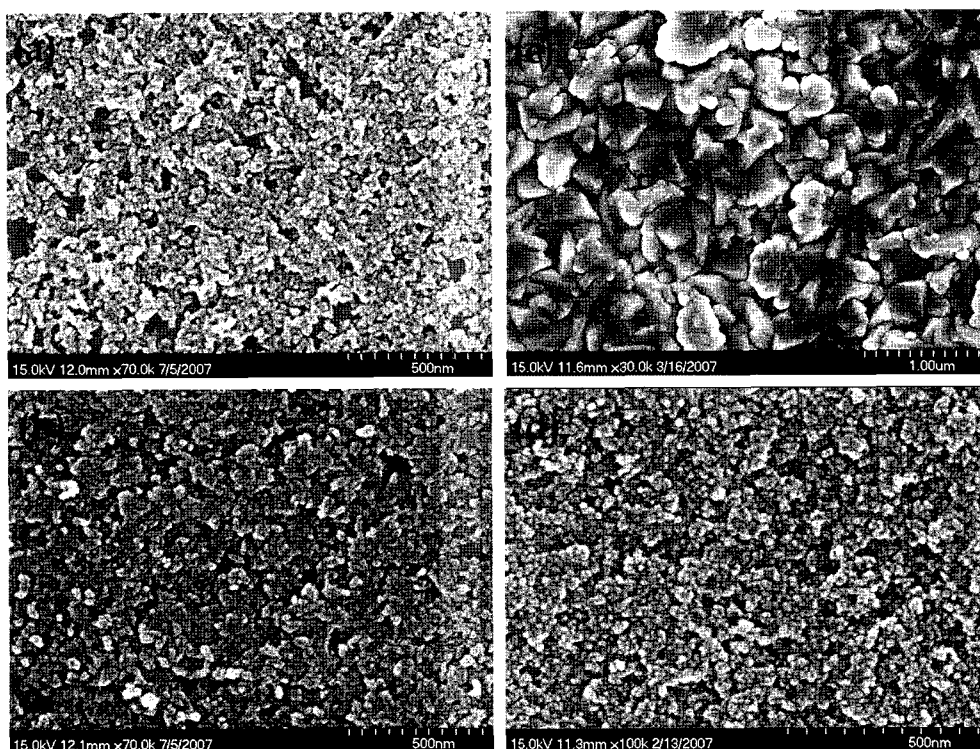


Fig. 4. SEM images for TiO₂ films on the FTO glass substrate by ink-jet printing method with (a) one time coating, (b) two times coating, compared to (c) as-received FTO glass, and (d) 20 times coating.

이 되지 않는 문제점이 나타났으나, 코팅 횟수가 2회로 증가함에 따라 빈 공간도 점차 사라지고 있음을 확인할 수 있다. 반면 잉크젯 프린팅을 이용하여 균일한 단층의 코팅층을 형성하기 어려운 문제점이 도출되었다. 이러한 문제점은 코팅 모재로 사용된 FTO glass의 뒷면에 코팅시 불충분한 코팅액의 젖음 현상에 의해 나타나는 것으로 수십회 반복코팅하면 그림 4의 (d)와 같이 평탄화된 코팅 표면을 얻을 수 있다.

그림 5는 FTO glass 뒷면에 코팅된 TiO₂ 코팅층의 코팅 횟수 변화에 따른 UV-Vis 흡수도를 평가한 결과이다. TiO₂ 코팅층의 자외선 흡수도를 평가하기 위해 FTO glass를 베이스로 하여 측정된 UV-Vis 결과 잉크젯 프린팅에 의해 TiO₂ 코팅막의 코팅 횟수가 증가함에 따라 자외선 영역에서의 흡수도가 함께 증가하고 있음을 확인할 수 있다. 참고로 유리기판을 베이스로 측정된 FTO glass도 자외선 영역에서 일부 흡수도를 나타내었으며, TiO₂ 졸을 이용하여 잉크젯 프린팅을 1회 또는 2회 코팅한 후 측정된 UV-Vis 결과는 FTO glass와 비교하여 큰 차이가 나타나지 않았다. 이에 코팅횟수를 10회, 20회, 30회 순으로 증가시켜 측정된 UV-Vis 결과 그림에서 보는 바와 같이 360 nm 이하의 영역에서는 그림 3의 UV-Vis의 결과와 같이 380 nm 이상으로 확장된 브룩카이트상의 자외선 흡수도를 나타내지 않았지만, FTO glass와 자외선 흡수가 일부

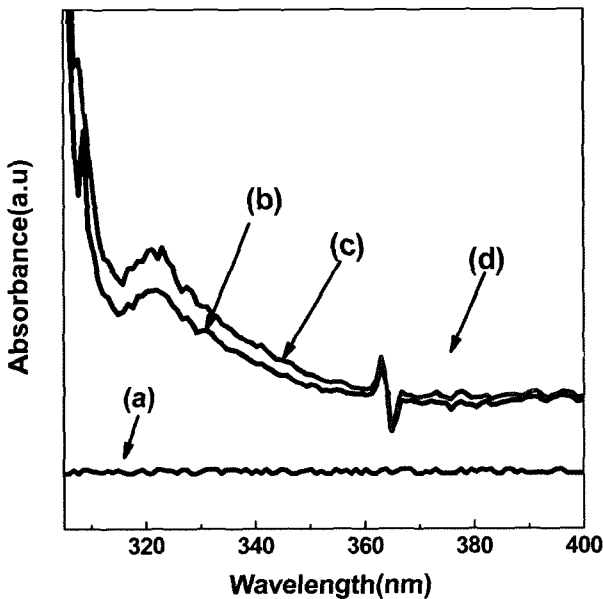


Fig. 5. UV-Vis spectra of brookite phase TiO₂ films coated on FTO glass by ink jet printing method; (b) 10 times coated, (c) 20 times coated, and (d) 30 times coated TiO₂ film, compared to (a) normalized spectrum of as-received FTO glass as a base.

분이 증첩되어 상쇄된 것으로 생각된다. 또한, 30회의 코팅 후에도 기판은 매우 투명한 상태를 유지하였다.

그림 6은 유기계 금속화합물계 염료인 N719와 적색 2호 식용 염료로 많이 사용되고 있는 amaranth의 UV-Vis 측정결과이다. 유기계 금속화합물인 N719는 루테늄계 염료로서 bipyridine 리간드를 가지는 붉은색 N3 염료의 수소원자 2개가 tetrabutyl ammonium으로 치환된 구조를 갖는다¹⁸⁾. Amaranth는 희석농도에 따라 적색 또는 적갈색을 띠는 염료로서 물에 대한 용해도가 높고 태양광에 의해서는 분해가 되지 않는 특징을 갖지만 UV/TiO₂의 광산화 작용에 의해 C-H 결합이 쉽게 파괴되고 적색 또는 적갈색에서 무색의 색도 변화를 일으켜 분석이 용이한 장점을 갖는다. 실제 측정된 두 용액에 대한 UV-Vis 결과 N719의 경우 380 nm와 520 nm 부근에서 흡수피크를 나타내었으며, 특히 520 nm 부근의 흡수피크의 shoulder가 가시광 전체 영역에 분포하고 있음을 알 수 있다. Amaranth 염료의 경우 N719 염료와는 달리 두 개의 분리된 피크가 형성된 것이 아닌 520 nm 부근의 주피크를 가지면서 400~600 nm 부근의 흡수도를 가지고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 두 염료의 가시광 영역에서의 흡수 파장이 유사하기 때문에 amaranth 염료를 이용한 광분해 모사실험의 결과를 통해 염료감응형 태양전지의 실제 염료로 사용되는 N719 또는 N3 염료의 실제 분해 거동 및 수명을 예측할 수 있을 것으로 사료된다.

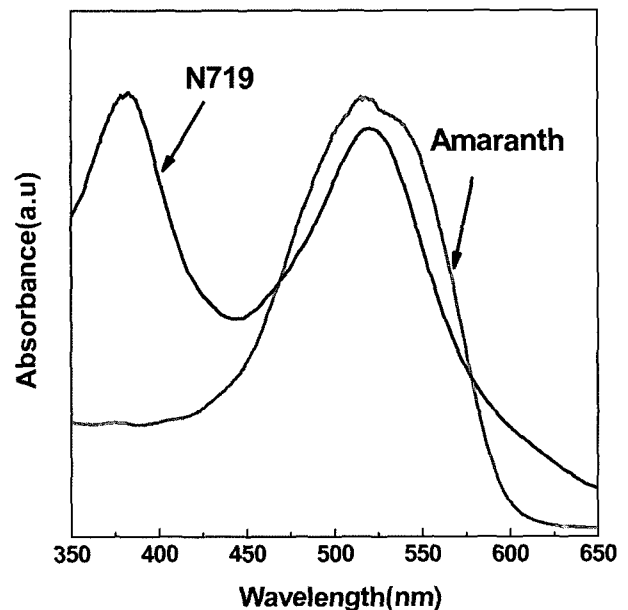


Fig. 6. UV-Vis absorbance spectra for N719 and amaranth dye.

그림 7에 amaranth 모사액의 광분해 실험결과를 나타내었다. 0.1 mM 농도의 amaranth 수용액에 P-25 TiO₂ 분말을 넣은 후 태양광 스펙트럼과 파장이 유사한 수은-제논 램프를 광원으로 하는 solar simulator를 이용하여 광분해한 결과 차단막 없이 광원으로부터 직접 조사된 amaranth/TiO₂ 수용액의 그림 7의 (a)에서 나타낸 것과 같이 120분 이내에 색도를 모두 잃는 것으로 측정되었다. 또한, 앞서

설명한 바와 같이 FTO glass 자체에도 자외선 영역에서의 흡수도를 가지고 있기 때문에 그림 7의 (b)와 같이 FTO glass를 사용할 경우 그림 7의 (a)에 비해 느린 광분해 속도를 나타내었지만, 240분의 광조사시 색도가 완전히 없어짐을 확인하였다. 반면 잉크젯 프린터를 이용하여 각각 1회~2회 코팅한 시편의 UV-Vis 흡수도 결과 차단막이 없는 그림 7의 (a) 또는 FTO Glass (b)에 비해 코팅 횟수

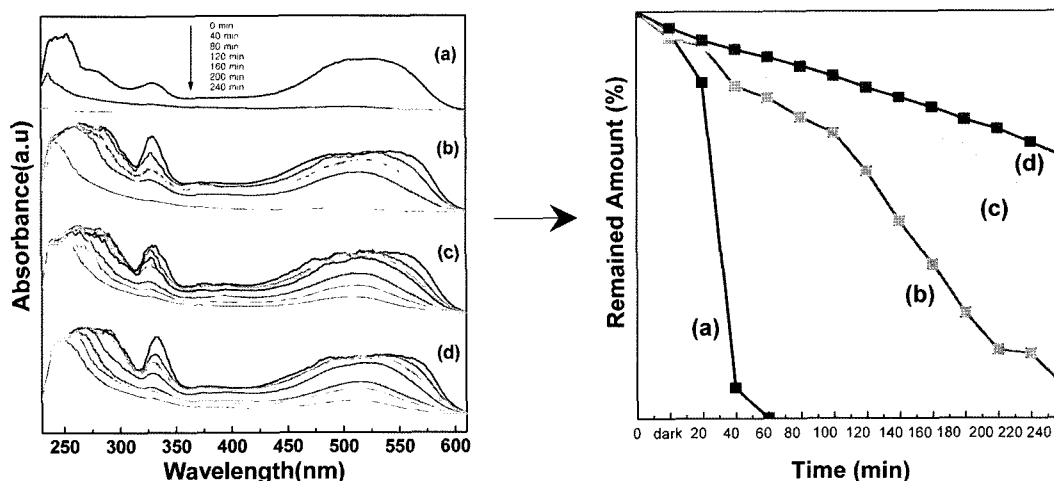


Fig. 7. Remained amounts of amaranth 0.1mM mixed with P-25 powders at various conditions after photocatalytic decomposition; (a) direct irradiation, (b) covered with as-received FTO glass, (c) covered with FTO glass having one time coated TiO₂ film, and (d) covered with FTO glass having two times coated TiO₂ film.

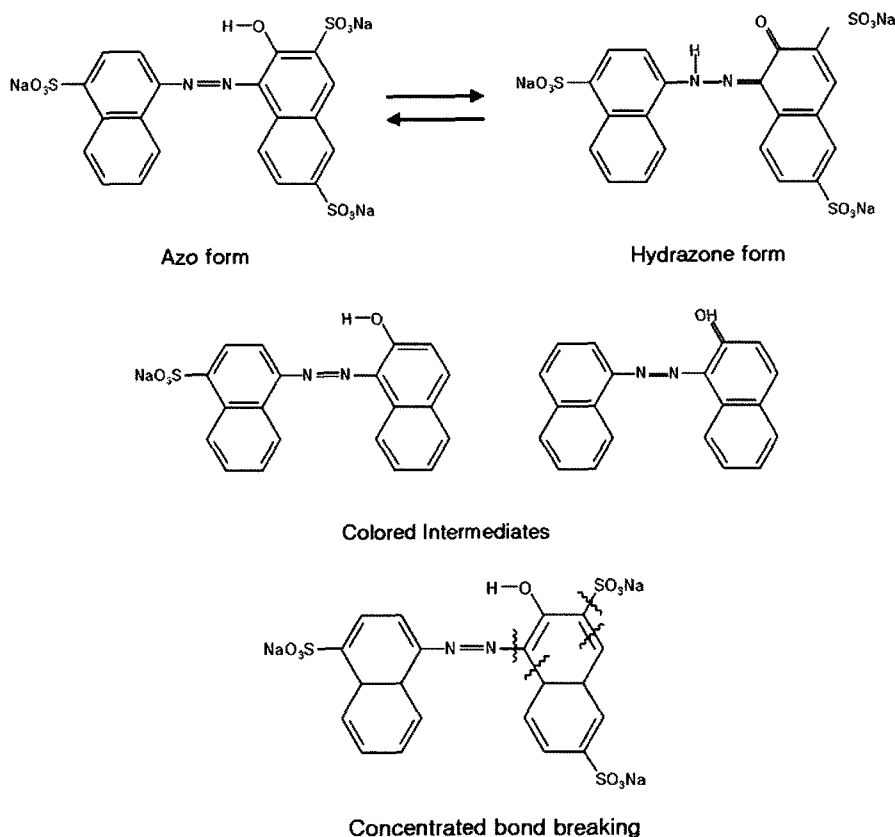


Fig. 8. Schematic drawing for decomposition mechanism of amaranth.

가 증가함에 따라 amaranth의 분해 억제 능력이 나타나고 있음을 알 수 있다. 참고로 그림 7의 왼쪽 그래프는 UV-Vis 분석에 따른 amaranth 수용액의 흡광도 변화 결과이고, 그림 7의 오른쪽 그래프는 색도를 나타내는 550 nm 부근 주피크의 감소량을 정량화하여 수치화한 결과이다. 이러한 amaranth의 광분해 메카니즘은 다음 그림 8에 의해 설명될 수 있다. 일반적으로 amaranth가 물에 용해되면 그림 8에서 나타낸 것과 같이 hydrazone form으로 변환된다. 이후 광조사에 의한 중간단계로 hydrazone form의 벤젠고리와 결합된 NaO_3S 가 벤젠고리로부터 떨어져 나가거나, H-O 결합이 OH 결합으로 바뀌면서 색도를 일부 잃게 된다. 최종적으로는 C-H 결합이 끊어져 농도감소 현상이 발생하게 된다.

4. 결 론

수열합성과정 중 외부에서 압력을 인가하는 방법으로 20~30 nm 크기의 브룩카이트상 TiO_2 졸을 합성하였다. 합성된 졸의 UV-Vis 측정 결과 아나타제 상 TiO_2 졸에 비해 자외선 영역의 흡수도가 400 nm 영역으로 확장됨을 확인하였으며, 이 졸을 잉크젯 프린터를 이용하여 FTO glass 뒷면에 코팅하여 얻은 투명한 초박막 TiO_2 코팅층을 이용하여 실시한 amaranth 모사액 분해 결과 차단막이 없거나 FTO glass 만을 사용한 경우와 비교하였을 때 60% 이상의 분해 억제효과가 있음을 확인하였다. 따라서 염료감응형 태양전지의 광투과도를 유지하면서도 염료의 자외선 조사에 의한 TiO_2/UV 광분해를 억제할 수 있다면 태양전지의 수명을 2배 이상 증가시킬 수 있을 것으로 사료된다.

후 기

이 논문은 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세

기 프론티어연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. A. Fujishima, K. Honda, Nature, 238 (1972) 37.
2. Bin Li, Liduo Wang, Bonan Kang, Peng Wang, Yong Qiu, Sol. Energ. Mat. Sol. C., 90 (2006) 549.
3. Sheikh Akbar, Prabir Dutta, Chonghoon Lee, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 3(4) (2006) 302.
4. Suhas Bhandarkar, J. Am. Ceram. Soc., 87(7) (2004) 1180.
5. Meng Ni, Michal K. H. Leung, Dennis Y. C. Leung, K. Sumathy, Renew. Sust. Energ. Rev., 11 (2007) 401.
6. B. O'regan, M. Grätzel, Nature, 353 (1991) 737.
7. Michal Grätzel, J. Photoch. Photobio. C, 4 (2003) 145.
8. Nam-Gyu Park, J. Korean Ind. Eng. Chem., 3 (2004) 265.
9. Satyen K. Deb, Sol. Energ. Mat. Sol. C., 88 (2005) 1.
10. M. Amirasr, J. Lindgren, A. Hagfeldt, Thermochim Acta, 348 (2000) 105.
11. Leochat-kung Liao, Po-I Chiang, Appl. Surf. Sci., 253 (2007) 3982.
12. K. Lee, N. H. Lee, S. H. Shin, H. G. Lee, S. J. Kim, Kor. J. Mat. Res., 14 (2004) p.634-641.
13. Sun-Jae Kim, Kang Lee, Jung-Hee Kim, Nam-Hee Lee, Sun-Jin Kim, Mater. Lett., 60 (2006) 364-367.
14. X. Bokhimi, A. Morales, M. Aguilar, J. A. Toledo-Antonia, F. Pedraza, Int. J. Hydrogen Energ., 26 (2001) 1279.
15. B. Ohtani, J. Handa, S. Nishimoto, T. Kagiya, Chem. Phys. Lett., 120 (1985) 292.
16. Seong-Jim Kim, D. E. Mckean, J. Mater. Sci. Lett., 17 (1998) 141-144.
17. 문형대, 한국화학공학회지, 23(5) (2005) 529.
18. 고재중, 이종찬, 고분자과학과 기술, 17(4) (2006) 436.