

## TiO<sub>2</sub> Paste에 PEG 첨가에 따른 DSSC의 효율 특성

권성열<sup>1,a</sup>, 양 옥<sup>1</sup>, 장자항<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 부경대학교 전기공학과

<sup>2</sup> 부경대학교 대학원 전기공학과

### DSSCs Efficiencies of PEG Additive In TiO<sub>2</sub> Paste

Sung-Yeol Kwon<sup>1,a</sup>, Wook Yang<sup>1</sup>, and Zi-Heng Zhang<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Electrical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

<sup>2</sup> Department of Electrical Engineering, Graduate School Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

(Received September 19, 2014; Revised October 6, 2014; Accepted October 10, 2014)

**Abstract:** Photo electrode is an important component of DSSC, so this paper did some research on it. Through the method of adding PEG additive into TiO<sub>2</sub> paste, the electrical characteristics and efficiencies of DSSCs with photo electrode surface area were studied. In the case of not adding PEG in TiO<sub>2</sub> paste, 26 μm thickness TiO<sub>2</sub> photo electrode shows 5.081% efficiency. The highest short circuit current density was 10.476 mA/cm<sup>2</sup>. The structure of porous TiO<sub>2</sub> film can be controlled through changing the PEG additive amount in TiO<sub>2</sub> paste and the molecular weight of PEG. When the additive amount of PEG 20,000 in TiO<sub>2</sub> paste reaches 5%, the peak efficiency with 26 μm thickness TiO<sub>2</sub> photo electrode was 5.387% and its highest current density were 11.084 mA/cm<sup>2</sup>.

**Keywords:** DSSC, TiO<sub>2</sub>, Photo electrode, PEG, Efficiency

### 1. 서 론

1991년 스위스 로잔공대의 미카엘 그라첼 연구팀이 염료감응형 태양전지 (dye sensitized solar cell, DSSC)에 대한 발표를 하였다 [1]. DSSC는 Si계 태양전지와 비교하여 약한 광과 산란광에서도 상대적으로 높은 효율을 보이며, 저렴한 제조 비용과 친환경적이라는 장점을 가지고 있다 [2].

DSSC는 식물의 광합성 원리를 이용하여 나노소재로 제작된 태양전지이다. 반도체 산화물에 흡착된 염

료분자가 태양광을 흡수하여 산화환원 작용을 통해 전기 에너지로 변환하게 된다.

DSSC는 반도체 산화물에 염료 (dye)를 흡착한 광전극 (photo electrode), 상대전극 (counter electrode), 그리고 전해질 (electrolyte)로 구성된다 [3-5]. DSSC의 광전극은 광전변환에서 중요한 역할을 수행하며, 사용되는 재료로는 TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>와 같은 넓은 에너지 밴드 갭 (band gap)을 가지는 n형 전이금속 산화물이 사용된다. 이러한 반도체 산화물의 입자 크기, 형상, 결정성, 표면 상태, 분산성 등이 DSSC의 효율에 큰 영향을 미친다 [6-11]. 또한, paste 제조 시 첨가물에 따라 형성된 TiO<sub>2</sub> 층의 표면과 형태가 다르게 나타나며 그에 따른 결과에도 다른 영향을 미친다 [12,13].

그러므로 TiO<sub>2</sub>층 형성은 염료와 함께 DSSC의 효

a. Corresponding author; sungyeol@pknu.ac.kr

율을 결정짓는 요소 중에 하나이다 [14-16].

이 연구에서는  $\text{TiO}_2$  nano powder (<25 nm particle size)를 이용하여  $\text{TiO}_2$  paste를 제조하였다. 그리고 제조된  $\text{TiO}_2$  paste에 PEG (poly ethylene glycol)를 첨가한 방법을 통해 광전극의 표면에 기공을 생기시켜 일반적인 제작과 비교하였다. 또한, 기공률 제어를 위하여 다양한 PEG를 첨가하였다. 이후 PEG의 분자량과 첨가량에 따라 각각 제작된 광전극을 이용하여 DSSC를 제작 후 전기적 특성 및 효율을 측정 비교하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 $\text{TiO}_2$ paste 제조

DSSC의 광전극을 제작하기 위해 우선  $\text{TiO}_2$  paste를 제조하였다.  $\text{TiO}_2$  paste 제조에는 25 nm 크기의 particle size를 가지는  $\text{TiO}_2$  nano powder (sigma-Aldrich)와 아세트산 (acetic acid, Samchun), 테르피네올 (terpineol, Sigma-Aldrich), 에틸 셀룰로즈 (ethyl cellulose, Sigma-Aldrich)가 사용되었다.

$\text{TiO}_2$  paste 제조 과정은 크게  $\text{TiO}_2$  powder를 분산하는 과정과 바인더와 솔벤트 등의 첨가물을 넣어 paste 상태로 만들어 주는 두 가지 과정으로 크게 나눌 수 있다.

$\text{TiO}_2$  powder를 분산시키기 위해 우선 1 g의  $\text{TiO}_2$  powder가 담긴 마노유발에 분산제인 아세트산과 DI water를 각각 0.2 ml씩 넣어 5분 동안 섞는 과정을 다섯 차례 반복하였다. 그리고 0.2 ml의 에탄올을 마노유발에 넣고 3분 동안 섞는 과정을 한 시간 동안 열다섯 차례로 나누어 반복하였다 [17].

앞에서 분산이 끝난  $\text{TiO}_2$  powder를 paste로 제조하기 위해서 3.6 ml의 테르피네올과 0.5 g의 에틸 셀룰로즈를 마노유발에 함께 넣었다. 마노유발 내의 테르피네올과 구성 성분 간의 엉킴을 방지하기 위해 에탄올을 0.05 ml씩 넣고 1시간 동안 섞어 paste를 완성하였다 [17]. 이 과정에서  $\text{TiO}_2$  paste 제조 과정 중 재료의 이동에 따른 손실을 최소화하기 위해 마노유발에서만 제조하였으며, 동일한 이유로 paste 제조 시 사용되는 sonicate, three-roller mill과 분산과정을 배제하였다.

이후 광전극의 표면에 기공을 생기시키기 위해 제조된  $\text{TiO}_2$  paste에 PEG를 첨가하였다. 첨가된 PEG

는 분자량에 따라 PEG 1,000, 2,000, 4,000, 6,000, 그리고 20,000을 사용하였다.  $\text{TiO}_2$  paste에 PEG 첨가량은  $\text{TiO}_2$  paste 대비 각각 5%, 10%, 15%, 그리고 20%로 나누어 제조하였다. 첨가된 PEG를 충분히 분산시키기 위해 마노유발에 0.05 ml의 에탄올을 담아 10분 동안 교반하여 증발시켰다.

### 2.2 광전극 제작

광전극 제작에 사용된 기판은 FTO glass (TEC 8, thickness 2.2 mm, 20×20 mm, sheet resistance 8  $\Omega/\square$ , Pilkington)이다. 광전극 제작 전 기판을 아세트, 에탄올로 각각 5분 동안 초음파 세척하였다. 건조된 FTO glass 위에 70  $\mu\text{m}$  테이프를 0.25  $\text{cm}^2$ 의 활성영역을 제외한 부분에 테이프 캐스팅하였다. 이후  $\text{TiO}_2$  paste를 닥터 블레이드 방식으로 FTO glass에 도포하였다 [18-20]. 그리고 전기로에서 450°C의 온도로 30분 동안 소성하였다 [21]. 전기로 내에서 80°C까지 냉각된 FTO glass을 N719염료 (cis-diisothiocyanato-bis(2,2',-bipyridyl-4,4',-dicarboxylato)ruthenium(II) bis(tetrabutylammonium) 0.5 mMol)에 24시간 함침 후 에탄올로 흡착된 여분의 염료를 제거하여 제작하였다. 이렇게 제작된 광전극의 두께를 SEM으로 측정한 결과를 그림 1에 표시하였다. 70  $\mu\text{m}$  테이프 캐스팅으로 제작된 광전극의 두께는 26  $\mu\text{m}$ 로 측정되었다.

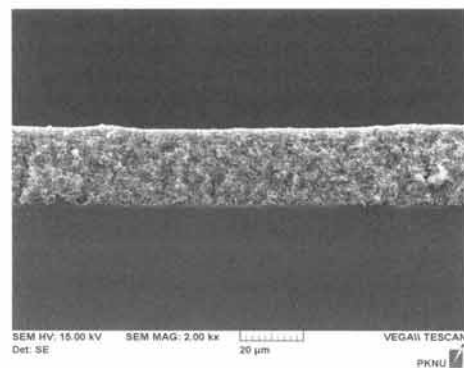


Fig. 1. Thickness of  $\text{TiO}_2$  photo electrode (70  $\mu\text{m}$  tape casting, 26  $\mu\text{m}$ ).

### 2.3 상대전극 제작

상대전극 제작 시 사용된 기판은 광전극 제작에서와 FTO glass를 사용하였다. FTO glass에 전해질

주입을 위한 주입구를 하였다. 광전극 제작에서와 같은 방식으로 세척된 FTO glass에 테이프 캐스팅하였다. 이후 닥터 블레이드 방식으로 Pt paste (Platisol T, Solaronix)를 도포하였다. 전기로에서 450°C의 온도로 10분 동안 소성한 후 기판을 전기로 내에서 상온까지 냉각시켜 Pt 상대전극을 제작하였다.

## 2.4 DSSC 제작

제작된 광전극과 상대전극 두 기판의 결합을 위해 surlyn film (Meltonix, Solaronix)을 광전극 기판의 활성영역 가장 자리에 위치시켜 고정하였다. Surlyn film이 고정된 광전극 기판 위에 상대전극 기판의 전해질 주입구의 위치가 surlyn film의 내부를 벗어나지 않도록 상대전극 기판을 정렬하여 클램프로 고정하였다. 고정된 두 기판을 hot plate 온도 120°C에서 3분 동안 가열하여 surlyn film과 두 기판을 결합하였다. 결합된 두 기판은 상온까지 냉각 후 주입구를 통해 전해질 (acetonitrile base electrolyte 0.1 M LiI, 0.6 M DMPII, 0.05 M I<sub>2</sub>, 0.5 M TBP)을 주입하고 주입구를 밀봉하여 DSSC를 완성하였다. 그림 2에 DSSC의 제작 과정을 간략히 나타내었다.

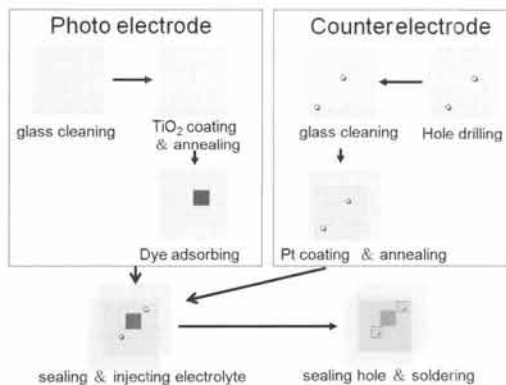


Fig. 2. DSSC fabrication process.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 PEG 분자량과 첨가량에 따른 DSSC의 측정 결과

TiO<sub>2</sub> paste 제조 시 첨가된 PEG의 분자량과 첨가량에 따라 각각 제작된 DSSC를 solar cell test system (TES, PROVA-200-24, 1 kW)으로 측정하였다.

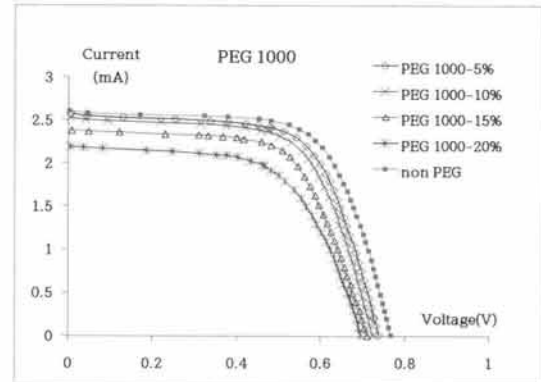


Fig. 3. I-V curve by different additive amount of PEG 1,000 in TiO<sub>2</sub> paste.

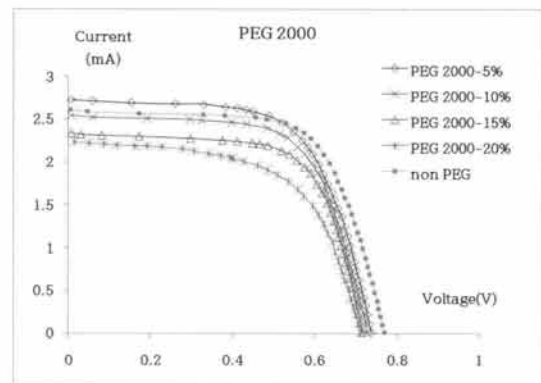


Fig. 4. I-V curve by different additive amount of PEG 2,000 in TiO<sub>2</sub> paste.

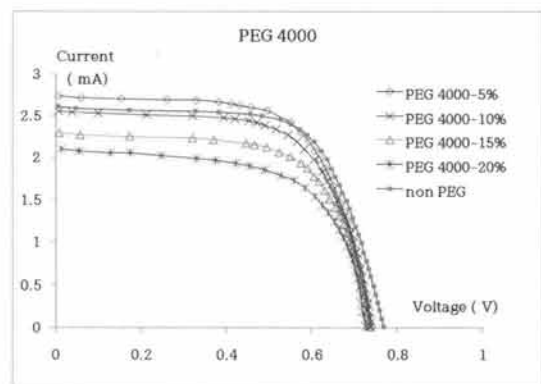


Fig. 5. I-V curve by different additive amount of PEG 4,000 in TiO<sub>2</sub> paste.

PEG 1,000의 첨가량에 따라 제작된 DSSC의 I-V

**Table 1.** Electrical properties and efficiency by different additive amount of PEG 1,000 in TiO<sub>2</sub> paste.

| Additive amount          | 5%     | 10%    | 15%    | 20%    | non    |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Voc(V)                   | 0.739  | 0.725  | 0.711  | 0.695  | 0.762  |
| Jsc(mA/cm <sup>2</sup> ) | 10.304 | 10.112 | 9.524  | 8.780  | 10.476 |
| F.F(%)                   | 65.077 | 64.912 | 64.704 | 61.893 | 63.651 |
| Imax(mA)                 | 2.307  | 2.249  | 2.152  | 1.866  | 2.348  |
| Vmax(V)                  | 0.537  | 0.529  | 0.509  | 0.506  | 0.541  |
| E.F(%)                   | 4.952  | 4.758  | 4.379  | 3.776  | 5.081  |

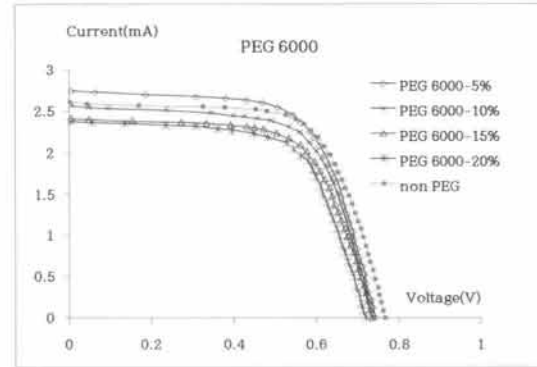
**Table 2.** Electrical properties and efficiency by different additive amount of PEG 2,000 in TiO<sub>2</sub> paste.

| Additive amount          | 5%     | 10%    | 15%    | 20%    | non    |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Voc(V)                   | 0.738  | 0.729  | 0.723  | 0.708  | 0.762  |
| Jsc(mA/cm <sup>2</sup> ) | 10.648 | 10.176 | 9.372  | 8.964  | 10.476 |
| F.F(%)                   | 65.085 | 65.047 | 64.107 | 60.301 | 63.651 |
| Imax(mA)                 | 2.308  | 2.250  | 2.049  | 1.785  | 2.348  |
| Vmax(V)                  | 0.554  | 0.533  | 0.552  | 0.536  | 0.541  |
| E.F(%)                   | 5.114  | 4.797  | 4.344  | 3.827  | 5.081  |

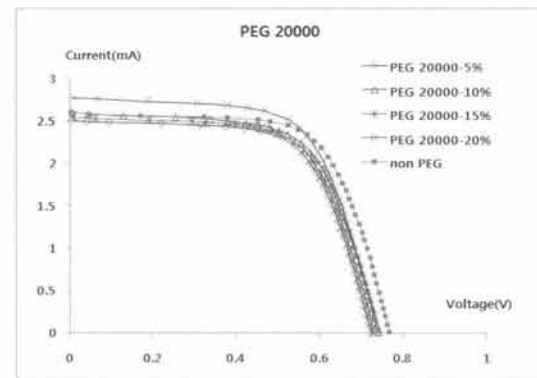
**Table 3.** Electrical properties and efficiency by different additive amount of PEG 4,000 in TiO<sub>2</sub> paste.

| Additive amount          | 5%     | 10%    | 15%    | 20%    | non    |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Voc(V)                   | 0.738  | 0.737  | 0.734  | 0.721  | 0.762  |
| Jsc(mA/cm <sup>2</sup> ) | 10.656 | 10.120 | 9.296  | 8.452  | 10.476 |
| F.F(%)                   | 65.188 | 65.127 | 64.032 | 62.753 | 63.651 |
| Imax(mA)                 | 2.369  | 2.253  | 2.060  | 1.821  | 2.348  |
| Vmax(V)                  | 0.541  | 0.539  | 0.531  | 0.525  | 0.541  |
| E.F(%)                   | 5.126  | 4.857  | 4.375  | 3.824  | 5.081  |

곡선을 그림 3에 나타내었으며 전기적 특성 및 효율 표 1에 나타내었다. PEG 2,000의 측정 결과는 그림 4와 표 2에, PEG 4,000의 측정 결과는 그림 5와 표 3에, PEG 6,000의 측정 결과는 그림 6과 표 4에,



**Fig. 6.** I-V curve by different additive amount of PEG 6,000 in TiO<sub>2</sub> paste.



**Fig. 7.** I-V curve by different additive amount of PEG 20,000 in TiO<sub>2</sub> paste.

PEG 20,000의 측정 결과는 그림 7과 표 5에 나타내었다.

표 1에서 PEG 1,000을 첨가하였을 때보다 첨가하지 않을 때의 효율이 더 높게 측정되었다. 하지만 첨가량 5%, 10%, 15%에서의 충전계수 (fill factor, F.F)가 PEG를 첨가하지 않았을 때 보다 증가하였다.

표 2에서 PEG 2,000을 5% 첨가하였을 때 가장 높은 효율이 측정되었으며 PEG 4,000, PEG 6,000, PEG 20,000의 측정 결과인 표 3, 표 4, 표 5에서도 각각 첨가량 5%에서 가장 높은 효율이 측정되었다. PEG 2,000, 4,000을 첨가한 측정 결과에서 PEG 1,000을 첨가한 측정 결과와 같이 첨가량 5%, 10%, 15%에서 PEG를 첨가하지 않은 결과와 비교하여 충전계수가 증가하였다. PEG 6,000, 20,000을 첨가한 측정 결과에서는 첨가량과 관계없이 PEG를 첨가하지 않은 결과보다 충전계수가 증가하였다.

**Table 4.** Electrical properties and efficiency by different additive amount of PEG 6,000 in  $\text{TiO}_2$  paste.

| Additive amount          | 5%     | 10%    | 15%    | 20%    | non    |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Voc(V)                   | 0.742  | 0.738  | 0.734  | 0.723  | 0.762  |
| Jsc(mA/cm <sup>2</sup> ) | 10.984 | 10.196 | 9.644  | 9.488  | 10.476 |
| F.F(%)                   | 65.263 | 65.144 | 64.962 | 64.869 | 63.651 |
| Imax(mA)                 | 2.409  | 2.261  | 2.060  | 2.119  | 2.348  |
| Vmax(V)                  | 0.552  | 0.542  | 0.531  | 0.525  | 0.541  |
| E.F(%)                   | 5.319  | 4.902  | 4.598  | 4.449  | 5.081  |

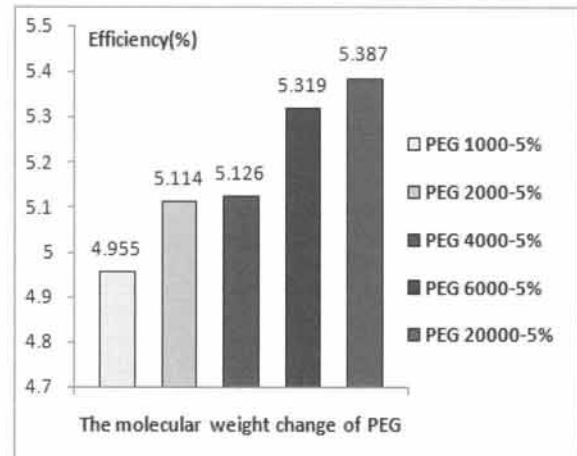
**Table 5.** Electrical properties and efficiency by different additive amount of PEG 20,000 in  $\text{TiO}_2$  paste.

| Additive amount          | 5%     | 10%    | 15%    | 20%    | non    |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Voc(V)                   | 0.743  | 0.739  | 0.732  | 0.728  | 0.762  |
| Jsc(mA/cm <sup>2</sup> ) | 11.084 | 10.456 | 10.236 | 10.048 | 10.476 |
| F.F(%)                   | 65.424 | 65.358 | 64.761 | 64.511 | 63.651 |
| Imax(mA)                 | 2.427  | 2.279  | 2.259  | 2.201  | 2.348  |
| Vmax(V)                  | 0.555  | 0.554  | 0.537  | 0.536  | 0.541  |
| E.F(%)                   | 5.387  | 5.051  | 4.852  | 4.718  | 5.081  |

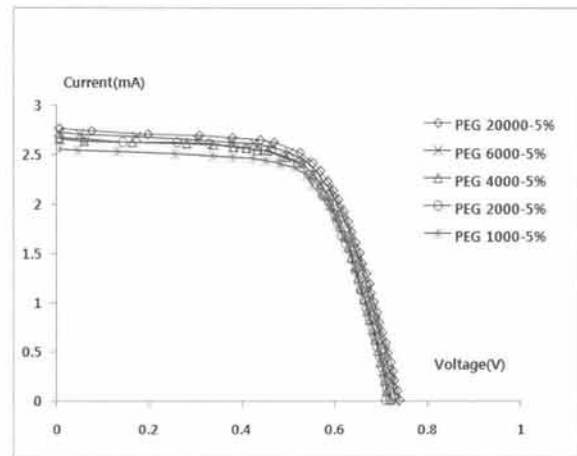
개방전압은 PEG를 첨가하지 않았을 때 0.762 V로 가장 높게 측정되었지만 PEG를 첨가하였을 경우 개방전압과 비교하여 상대적으로 높은 최대전압 값을 나타나고 있다. 이러한 결과로 인해 PEG를 첨가하지 않았을 때와 비교하여 PEG를 첨가하였을 때 충전계수가 증가한 것으로 보이며, 효율이 영향을 미친 것으로 보인다.

### 3.2 PEG 분자량에 따른 DSSC의 효율 비교와 표면 측정 결과

제조된  $\text{TiO}_2$  paste에 대한 PEG 첨가량 5% 시 PEG 분자량에 따른 DSSC의 효율 비교를 그림 8에 나타내었다. 또한 측정 결과를 비교하여 I-V 곡선을 그림 9에 나타내었으며 전기적 특성 및 효율을 표 6에 나타내었다.



**Fig. 8.** Efficiency by addition of 5% of different PEG in  $\text{TiO}_2$  paste.



**Fig. 9.** I-V curve by addition of 5% of different PEG in  $\text{TiO}_2$  paste.

표 6에서 PEG 20,000 5% 첨가 시 가장 높은 효율이 측정되었으며 첨가된 PEG 분자량이 증가됨에 따라 개방전압과 단락전류 밀도의 증가를 보였다.

제조된  $\text{TiO}_2$  paste에 PEG 20,000을 첨가하여 첨가량을 각각 5%, 10%, 15%, 그리고 20%로 제작된  $\text{TiO}_2$ 층의 표면과 PEG의 첨가량 5% 시 PEG 1,000, PEG 2,000, PEG 4,000, PEG 6,000, 그리고 PEG 20,000을 각각 첨가하여 제작된  $\text{TiO}_2$ 층의 표면을 광학현미경 (OLYMPUS, BX51M, 200배)으로 측정하였다. 그 결과를 그림 10에 나타내었다.

**Table 6.** Electrical properties and efficiency by addition of 5% of different PEG in TiO<sub>2</sub> paste.

| PEG                      | 1,000  | 2,000  | 4,000  | 6,000  | 20,000 |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Voc(V)                   | 0.739  | 0.738  | 0.738  | 0.742  | 0.743  |
| Jsc(mA/cm <sup>2</sup> ) | 10.304 | 10.648 | 10.656 | 10.984 | 11.084 |
| F.F(%)                   | 65.077 | 65.085 | 65.188 | 65.263 | 65.424 |
| Imax(mA)                 | 2.307  | 2.308  | 2.369  | 2.409  | 2.427  |
| Vmax(V)                  | 0.537  | 0.554  | 0.541  | 0.552  | 0.555  |
| E.F(%)                   | 4.955  | 5.114  | 5.126  | 5.319  | 5.387  |

$$Fill\ Factor = \frac{P_{MAX}}{P_T} = \frac{I_{MAX} \times V_{MAX}}{I_{SC} \times V_{OC}} \quad (1)$$

$$Efficiency = \frac{J_{SC} \times V_{OC} \times F.F}{Input\ power} \quad (2)$$

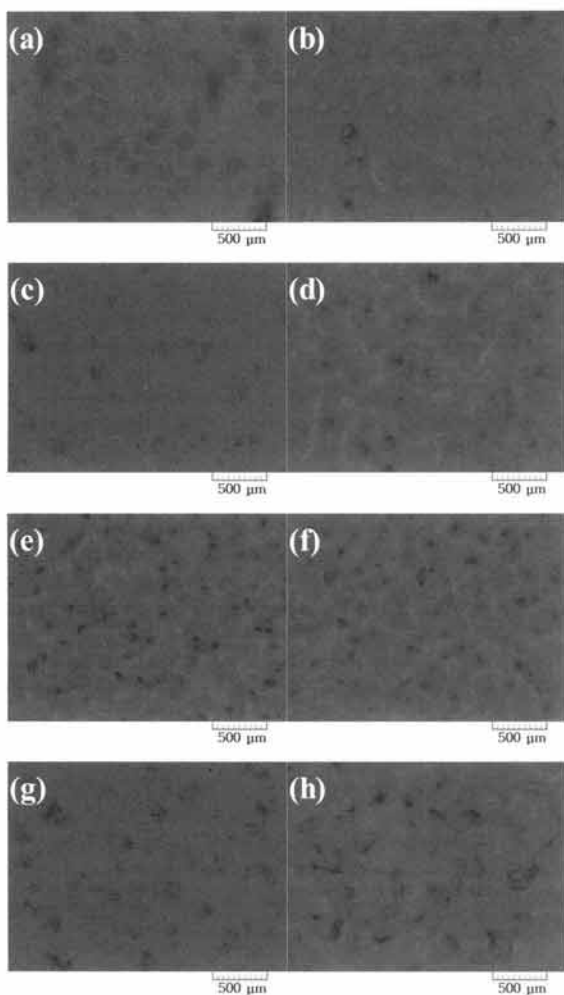
그림 10의 (a), (b), (c), (d), (e)에서 PEG 분자량이 1,000부터 20,000까지 증가함에 따라 제작된 TiO<sub>2</sub> 층 표면에 생성된 기공 개수가 증가함을 보였다. 그리고 그림 10의 (e), (f), (g), (h)에서 PEG 첨가량이 증가함에 따라 TiO<sub>2</sub>층 표면에 기공의 크기가 커짐을 보였다.

실험 결과를 통해 PEG 첨가량 5%에서 20%까지 증가함에 따라 TiO<sub>2</sub>층 표면에 기공의 크기가 증가하지만 단위 면적에서 TiO<sub>2</sub>의 양이 감소하였다. 그 결과 표 6에서 PEG 첨가량 5%에서 20%까지 증가함에 따라 DSSC의 개방전압과 단락전류밀도가 감소하여 그로 인해 효율이 감소한 것으로 나타났다 [22]. 그리고 첨가량 5% 시 PEG 분자량 증가함에 따라 기공 개수 증가하여 TiO<sub>2</sub>층의 표면적이 증가하였다. 그 결과 첨가량 5% 시 PEG 분자량 1,000에서 20,000까지 증가함에 따라 DSSC의 단락전류 밀도가 증가하여 효율이 증가한 것으로 나타났다 [21]. 이를 충전계수 (fill factor, F.F) 계산식 식 (1)과 효율 (efficiency, E.F) 계산식 식 (2)를 통해 다시 확인하였다. PEG의 첨가량 5%, 10%, 15%, 그리고 20% 중 첨가량 5% 시 효율은 가장 높게 나타났으며 그 중 PEG 20,000 첨가량 5% 시 효율은 5.387%로 가장 높게 나타났다.

#### 4. 결론

본 실험에서는 PEG의 분자량과 첨가량을 각각 달리하여 제조된 TiO<sub>2</sub> paste로 제작된 DSSC의 전기적 특성 및 효율을 측정하고 비교하였다.

TiO<sub>2</sub> paste 제조 시 PEG 분자량에 따라 첨가량을 5%에서 20%까지 변화시켰을 때, 각 분자량에서 동일하게 첨가량 5%로 제작된 DSSC의 효율이 가장 높게 측정되었다. 또한, 첨가량 5%시 첨가된 PEG 분자량이 1,000에서 20,000까지 증가함에 따라 효율이 증가됨을 확인하였다. 결과 TiO<sub>2</sub> paste에 PEG 20,000을 5% 첨가하여 제작된 TiO<sub>2</sub> 광전극 두께 26 μm에서 가장 높은 효율 5.387%를 나타내었다.



**Fig. 10.** Surface of TiO<sub>2</sub> photo electrode. (a) PEG 1,000 5%, (b) PEG 2,000 5%, (c) PEG 4,000 5%, (d) PEG 6,000 5%, (e) PEG 20,000 5%, (f) PEG 20,000 10%, (g) PEG 20,000 15%, and (h) PEG 20,000 20%.

## REFERENCES

- [1] B. O'Regan and M. Gratzel, *Nature*, 353, 737 (1991).
- [2] L. M. Peter, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 2630 (2007).
- [3] Y. Zhang, Y. Shen, F. Gu, M. Wu, Y. Xie, and J. Zhang, *Appl. Surf. Sci.*, 256, 85 (2009).
- [4] T. W. Hamann, R. A. Jensen, A.B.F. Martinson, Hal Van Ryswyk, and J. T. Hupp, *Energy & Environmental Sci.*, 1, 66 (2008).
- [5] S. Y. Kwon, W. Yang, and Z. Y. Zhou, *J. KIEEME*, 26, 3 (2013).
- [6] H. J. Kim, D. Y. Lee, and J. S. Song, *J. KIEEME*, 18, 571 (2005).
- [7] H. Cho, S. G. Yu, and J. W. Cho, *J. KIEEME*, 22, 269 (2009).
- [8] M.K.I. Senevirathna, P.K.D.D.P. Pitigala, E.V.A. Premalal, K. Tennakone, G.R.A. Kumara, and A. Konno, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells.*, 91, 544 (2007).
- [9] P. Qin, M. Linder, T. Brink, G. Boschloo, A. Hagfeldt, and L. Sun, *Adv. Mater.*, 21, 2993 (2009).
- [10] B. Tan, E. Toman, Y. Li, and Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 4162 (2007).
- [11] C. S. Chou, Y. J. Lin, R. Y. Yang, and K. H. Liu, *Adv. Powder Technol.*, 22, 31 (2011).
- [12] K. Kajihara and T. Yao, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 12, 185 (1998).
- [13] L. Zhang, Y. Zhu, Y. He, W. Li, and H. Sun, *Appl. Catal. B-Environ.*, 1243, 1 (2002).
- [14] H. J. Koo and N. G. Park, *Inorg. Chim. Acta.*, 361, 667 (2008).
- [15] X. G. Zhao, E. M. Jin, and H. B. Gu, *J. KIEEME*, 24, 427 (2011).
- [16] H. S. Park, S. Y. Kwon, and W. Yang, *J. KIEEME*, 25, 7 (2012).
- [17] S. Ito, P. Chen, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Liska, P. Pechy, and M. Gratzel, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 10, 1002 (2007).
- [18] B. Munkhbayar, S. H. Huang, J. H. Kim, K. Y. Bae, M. K. Ji, H. S. Chang, and H. M. Jeong, *Electrochimica Acta*, 80, 1 (2012).
- [19] X. Z. Liu, Z. Huang, K. X. Li, H. Li, D. M. Li, L. Q. Chen, and Q. B. Meng, *Chinese Phys. Lett.*, 23, 2606 (2006).
- [20] H. Chang, C. H. Chen, M. J. Kao, S. H. Chien, and C. Y. Chou, *Appl. Surf. Sci.*, 275, 15 (2013).
- [21] S. Y. Kwon, W. Yang, and Z. Y. Zhou, *J. KIEEME*, 27, 2 (2014).
- [22] Q. H. Tian, G. L. Zhao, and G. Y. Han, *J. Funct. Mater.*, 35, 02 (2004).