

플루오란 로이코 염료를 이용한 염료감응형 태양전지

정혜인¹, 안병관^{1,a}

¹ 가톨릭대학교 화학과

Dye-sensitized Solar Cells Based on Fluoran Leuco Sensitizers

Hye-In Jung¹ and Byeong-Kwan An^{1,a}

¹ Department of Chemistry, The Catholic University of Korea, Bucheon 420-743, Korea

(Received January 4, 2013; Revised January 30, 2013; Accepted February 4, 2013)

Abstract: The utilization of a fluoran leuco sensitizer, 2-anilino-6-dibutyl amino-3-methylfluoran (ODB-2), for dye-sensitized solar cells (DSSCs) was investigated through the examination of the adsorption of ODB-2 molecules onto the surfaces of porous titanium dioxide (titania, TiO₂) films and the photovoltaic properties of ODB-2-based DSSCs. Despite of the absence of the specific anchoring groups with titania, ODB-2 dye molecules were spontaneously adsorbed onto the titania surfaces because the lactone ring in ODB-2 was opened and changed into the carboxylic acid (-COOH) by releasing protons from the surfaces (TiOH₂⁺) of titania, which consequently leads to the chemisorption reaction of ODB-2 molecules to the active sites of titania. DSSCs based on ODB-2 exhibited typical photovoltaic properties with an open-circuit voltage (V_{OC}) of 0.19 V, a short-circuit current (J_{SC}) of 0.30 mA·cm⁻², a fill factor (FF) of 37%, and a conversion efficiency (PCE) of 0.02%.

Keywords: Dye-sensitized solar cells (DSSC)s, Leuco dyes, Titanium dioxides (TiO₂), ODB-2

1. 서론

염료감응형 태양전지 (dye-sensitized solar cells (DSSCs))는 기존의 상업화된 실리콘 태양전지와 구별되는 많은 장점으로 인해 현재까지 많은 관심을 받아 오고 있다 [1-3]. 일반적인 염료감응형 태양전지는 불소가 도핑된 산화-인듐주석 (fluorine-doped indium-tin oxide, FTO) 투명 유리전극 사이에 이산화티타늄 (TiO₂) 나노입자, 염료 그리고 전해질 등으로 구성되어 있다. 여기에

서 염료 분자는 다공구조를 가지고 있는 이산화티타늄 나노입자 표면에 화학적 결합으로 흡착 (chemisorption) 되어 있으며, 외부로부터 들어오는 빛 (photon)을 받아들인 상태가 된 뒤, 여기된 전자 (electron)를 이산화티타늄의 전도대 (conduction band)로 주입시키는 중요한 역할을 한다 [2]. 결국 이들 염료분자의 광 흡수능 (light harvesting efficiency)과 전자 생산능이 염료감응형 태양전지의 효율에 중요한 영향을 미치게 된다.

최근까지 개발된 우수한 염료 분자들로는 루테늄 (ruthenium) 계열의 전이금속착체들과 전자-주게와 전자-받게 단위로 이루어진 유기 공액 구조체 분자 (π -conjugated molecules)들이 있다 [2,3]. 이들 염료 분자들에는 공통적으로 가시광선-적외선의 폭넓은 빛 영역을 흡수할 수 있는 광흡수 기본 단위 (light absorbing units)가 있으며, 더불어 이산화티타늄 표

a. Corresponding author; bk.an@catholic.ac.kr

면에 강력하게 흡착할 수 있는 카르복실산기 (-COOH)와 같은 앵커링 (anchoring) 단위가 포함되어 있다 [3].

로이코 (leuco) 염료는 플루오란 (fluoran) 구조를 가지고 있는 분자로서 지금까지 열감응용 인쇄매체에서 변색 염료 (chromic dyes)로 광범위하게 활용되고 있다 [4]. 보통 로이코 염료 분자는 락톤링 (lactone ring) 단위를 가지고 있으며, 이 락톤링은 양성자 (proton)의 공격을 받아 쉽게 개환 (ring opening)되는 특성을 가지고 있다. 락톤링의 개환 반응이 일어나게 되면, 락톤링은 카르복실기로 전환되고, 분자 전체 공액구조의 변화가 일어나서 가시광선 영역에 새로운 흡수밴드가 생기게 된다 [5]. 이로 인해 무색의 로이코 분자는 다양한 색깔을 가질 수 있게 된다. 특히 2-Anilino-6-dibutylamino-3-methylfluoran (ODB-2)라는 로이코 염료의 경우 락톤링의 개환반응을 통해 400~700 nm의 가시광선 영역의 빛을 거의 다 흡수하여 검은색을 가지게 된다 [5].

염료감응형 태양전지 염료로서의 활용 측면에서 보면 이러한 ODB-2 분자의 락톤링 개환 반응에 따른 카르복실산기의 생성과 이에 따른 검은색 발현은 매우 유용하다. 더욱 흥미로운 것은 이산화티타늄 나노입자들의 표면에는 TiOH_2^+ 와 같이 양성자를 제공할 수 있는 작용기들이 존재하므로 [6], 로이코 염료 분자들이 이산화티타늄 표면에 노출되게 되면 손쉽게 락톤링 개환반응을 유도할 수 있고, 이에 따라 새롭게 생성된 카르복실산기에 의해 ODB-2 분자가 이산화티타늄 표면에 자발적으로 흡착될 수 있는 가능성을 기대해 볼 수 있다. 하지만 아직까지 ODB-2의 이러한 부분에 대한 연구는 진행된 적이 없고, 더 나아가 ODB-2 분자의 염료감응형 태양전지 염료로서의 활용 가능성에 대한 연구도 보고되지 않았다.

본 연구에서는 ODB-2 로이코 염료와 이산화티타늄 나노입자 표면의 흡착 반응에 대해 살펴보고, 더불어 ODB-2 분자의 염료감응형 태양전지 염료로서의 실제 응용 가능성에 대해서도 함께 살펴보았다.

2. 실험 방법

2.1 재료 및 측정 장비

구입한 2-Anilino-6-dibutylamino-3-methylfluoran (ODB-2) 로이코 염료 (ChemPacific)는 특별한 정제

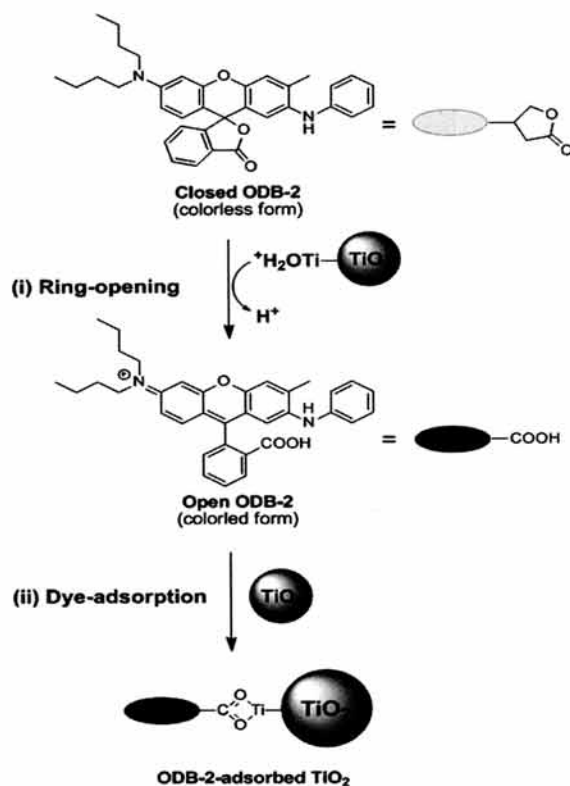


Fig. 1. Ring-opening and interaction of ODB-2 with TiO_2 surfaces.

없이 바로 사용하였다. 흡착 반응과 태양전지 소자 제작에 사용된 상용 이산화티타늄 필름 (Dyesol Pty. Ltd.) 전극은 <20 nm와 250~400 nm의 서로 다른 나노 입자 크기로 이루어져 있으며 도포된 이산화티타늄 층의 두께는 13 nm이고, 전극에 사용된 이산화티타늄 나노 입자의 공극률 (porosity)은 50~60%이며, 총 표면적은 70~80 m^2/g 이다. FT-IR을 이용한 ODB-2의 흡착 반응 확인에서는 P25 (Degussa) 이산화티타늄 나노입자를 사용하였다.

ODB-2와 ODB-2/이산화티타늄의 흡착에 관련된 광학적 특성은 자외선/가시광선 흡광 스펙트럼을 통하여 평가하였다. ODB-2가 흡착된 이산화티타늄 전극의 흡수 스펙트럼은 반사모드로 측정하였다. 사용한 자외선/가시광선 흡광도계는 Lambda1050 (Perkin Elmer) spectrophotometer이고, 이산화티타늄 표면에 흡착된 ODB-2 염료의 적외선 스펙트럼은 ATR-FT-IRspectrometer (TENSOR27, Bruker)을 이용하여 측정하였다. 태양전지 특성 평가에 사용된 전

류-전압 측정은 Keithley 4200을 사용하였고, AM1.5G (100 mW/cm^2) 광원은 Oriel SOL3A class AAA solar simulator를 사용하였다. 특성 평가 시 사용된 광원의 세기는 단결정 실리콘 태양전지 표준셀 (미국재생에너지연구소에서 검증)을 이용하여 검증하였다.

2.2 ODB-2 흡착 실험

ODB-2와 이산화티타늄 흡착 실험을 위해서 락톤링이 존재하는 ODB-2 (closed ODB-2)와 HCl를 아주 소량 첨가하여 개환반응이 일어난 ODB-2 (open ODB-2) 용액 두 가지를 제조하였다. 사용한 용매는 아세토니트릴 (acetonitrile)이고 용액의 농도는 $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ 이다.

흡착 실험을 위해 사용된 이산화티타늄 전극 (유효 면적: 0.88 cm^2)은 흡착 실험 전에 TiCl_4 수용액 (2 M)에 70°C 에서 30분 간 담근 뒤 증류수로 세척하였다. 그리고 세척된 이산화티타늄 전극은 450°C 에서 30분간 가열하였고, 다시 80°C 까지 온도를 낮춘 후, ODB-2 용액에 24시간 동안 담겨 염료를 흡착시켰다. ODB-2가 흡착된 이산화티타늄 필름은 아세토니트릴 용매로 다시 세척하여 건조시켰다.

2.3 ODB-2를 이용한 염료감응형 태양전지 제조

태양전지 소자용 ODB-2 흡착 이산화티타늄 전극은 상기한 흡착 실험과 동일한 방법으로 준비하였다. 하지만 여기에 사용된 이산화티타늄 전극의 유효 평균면적은 약 0.18 cm^2 이고, 면적은 ImageJ 프로그램을 사용하여 측정하였다. 흡착에 사용된 ODB-2 용액은 락톤링 함유 ODB-2 (closed ODB-2)와 개환된 ODB-2 (open ODB-2) 용액 두 가지였다.

ODB-2가 흡착된 이산화티타늄 전극은 백금이 도포된 FTO 반대 전극과 열경화성 설린 (sulyrn) 수지를 이용하여 접합하였고, 백금 FTO 전극에 미리 구멍을 뚫은 주입구를 통하여 요오드 전해질 용액을 감압 방법으로 주입하였다. 사용된 전해질 용액은 1-3-dimethylimidazolium iodide (0.6 M), LiI (0.05 M) 및 I_2 (0.03 M)을 아세토니트릴/ 발레로니트릴 (valeronitrile) 혼합용매 (85/15 부피비)에 녹여 제조하였다. 태양전지 성능의 재현성과 일관성을 위해 각 ODB-2 염료 당 태양전지는 3개 씩 제조하였다. 준비된 태양전지의 가장자리는 직렬 저항 (series resistance)을 낮추기 위해 인듐 납땀을 하였다.

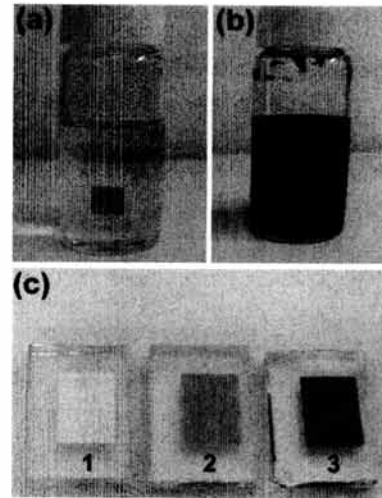


Fig. 2. Photos of ODB-2 solution and TiO_2 substrates. (a) ODB-2-adsorbed TiO_2 substrate immersed in the ODB-2 solution (acetonitrile) vial (b) ODB-2 solution in acetonitrile with HCl (c) Bare TiO_2 (1), closed ODB-2-adsorbed TiO_2 substrate (2), and open ODB-2-adsorbed TiO_2 substrate (3).

제조된 태양전지는 특성 평가 시 광원의 광산란 침투 효과를 막기 위해 마스크를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

ODB-2의 다공성 이산화티타늄 표면으로의 흡착 가능성을 확인하기 위해 ODB-2 용액 ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$)을 아세토니트릴 용매를 이용하여 제조하였다. ODB-2는 아세토니트릴 용매에 대해 높은 용해도를 가졌으며, 제조된 용액은 투명하였다 (그림 2(a)). 준비된 용액에 흰색의 이산화티타늄 전극을 24시간 동안 담그고 난 후, 흰색의 이산화티타늄 전극이 연보라색으로 변화된 것을 확인하였다 (그림 2(a) 용액 바이알속의 이산화티타늄 필름 전극). 이는 아세토니트릴 용액 속에 녹아있는 ODB-2 분자의 락톤링이 이산화티타늄 표면 (TiOH_2^+)으로부터 양성자를 제공받아 카르복실산기로 전환되었고, 카르복실산기를 가진 ODB-2 분자가 결국 이산화티타늄의 표면 (Ti^{4+})에 화학적 반응을 통해 흡착되었음을 의미한다.

이러한 ODB-2의 이산화티타늄 표면과의 화학적 흡착 반응은 HCl과 같은 양성자 물질을 첨가하여

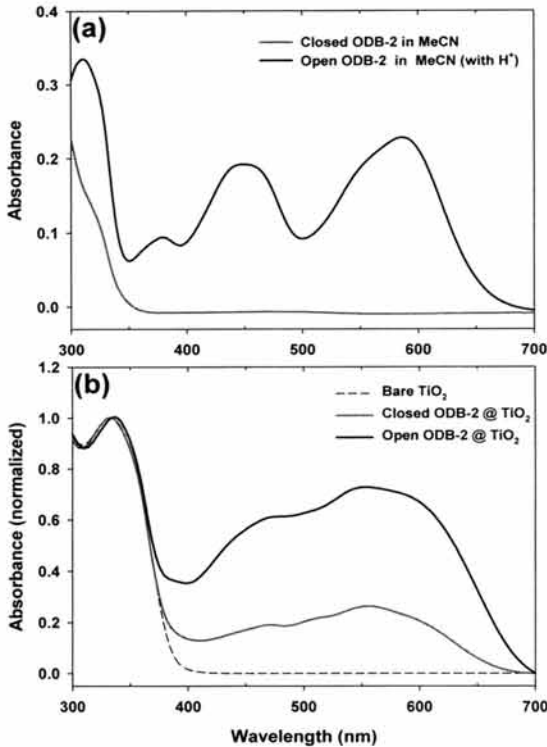


Fig. 3. (a) Absorption spectra (transmittance mode) of closed-form ODB-2 and open-form ODB-2 in acetonitrile (1×10^{-5} M), (b) absorption spectra (refractive mode) of bare TiO_2 , closed ODB-2-adsorbed TiO_2 , and open ODB-2-adsorbed TiO_2 substrates.

ODB-2 분자의 락톤링을 개환시킨 용액에서 더 극명하게 나타나는 것을 확인하였다. 그림 2(a)에서 제조된 투명한 ODB-2 아세토니트릴 용액에 아주 소량의 2M HCl를 첨가하게 되면 용액의 색깔이 아주 빠르게 검정색으로 바뀌는 것을 확인하였다 (그림 2(b)). 이러한 색깔 변화는 HCl의 첨가로 발생한 양성자가 신속히 ODB-2의 락톤링을 개환하여 용액속의 ODB-2 분자 대부분이 개환된 ODB-2 (open ODB-2) 형태로 존재하기 때문이다. 개환된 ODB-2 분자는 카르복실산기를 가지고 있어 이산화티타늄 표면에 손쉽게 화학적 반응을 통해 흡착될 수 있다.

그림 2(c)에 ODB-2 용액 종류에 따라 서로 다르게 흡착된 이산화티타늄 필름을 도시하였다. 락톤링이 열린 ODB-2 용액을 사용한 경우 (그림 2(c)의 3)가 락톤링을 가진 ODB-2 용액을 사용한 경우 (그림 2(c)의 2)보다

이산화티타늄 필름의 색깔이 더 진함을 알 수 있다. 이러한 결과는 이산화티타늄의 표면의 다양한 작용기 중에서 TiOH_2^+ 같은 작용기가 있어 양성자를 제공하여 ODB-2의 락톤링을 개환할 수 있지만, 이산화티타늄 표면의 TiOH_2^+ 같은 작용기의 숫자는 제한되어 있어 충분히 많은 개수의 ODB-2 분자들이 개환되지 못했음을 의미한다. 이와 달리, ODB-2 용액에 HCl과 같은 효과적인 양성자 제공 물질을 첨가하게 되면 용액속의 대부분의 ODB-2 분자가 개환되어 카르복실산기를 가진 ODB-2 분자로 전환되고, 이들 분자들이 효과적으로 이산화티타늄 표면에 흡착하게 된다. 하지만 특별한 양성자 제공 없이 다공성의 이산화티타늄 입자만으로 ODB-2 분자의 개환반응을 유도하고 결국에는 이들 분자들이 이산화티타늄 표면에 흡착된다는 사실은 매우 흥미롭다.

ODB-2 분자의 이산화티타늄 표면으로의 흡착반응을 광학적으로 분석하기 위해 ODB-2가 흡착된 이산화티타늄 전극의 자외선/가시광선 흡수 스펙트럼을 측정하여, 이들 흡수 스펙트럼을 락톤링 ODB-2 분자 (close ODB-2)와 개환된 ODB-2 분자 (open ODB-2)의 흡수 스펙트럼과 비교하여 분석하였다 (그림 3). 그림 3(a)에 락톤링을 가진 ODB-2 (closed ODB-2)와 여기에 약간의 HCl을 첨가하여 락톤링이 개환된 ODB-2 (open ODB-2)의 흡수 스펙트럼을 도시하였다. 락톤링이 개환되게 되면 450 nm와 590 nm 영역에 새로운 흡수 밴드가 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이로 인해 ODB-2 용액은 그림 2(b)에 본 것과 같이 검정색으로 바뀌게 된다. 450 nm의 새로운 흡수밴드는 공액구조의 변화로 발생한 것이고, 590 nm의 새로운 흡수밴드는 전자-주게인 아민 ($-\text{NH}-\text{ph}$) 단위에서 강력한 전자-받게인 아민양이온 ($=\text{N}^+$)으로의 전하 이동 흡수 (charge-transfer) 밴드로 기인한 것으로 사료된다 [4].

락톤링의 개환 반응으로 생긴 ODB-2의 특징적인 450 nm와 590 nm 흡수 밴드는 ODB-2가 흡착된 이산화티타늄 필름 흡수 밴드에서 동일하게 확인할 수 있었다. 이는 ODB-2의 락톤링이 개환되어 이산화티타늄 표면에 흡착되었음을 확인해주는 구체적인 결과이다. 그리고 락톤링이 개환된 ODB-2 (open ODB-2) 용액을 사용한 경우가 락톤링이 개환되지 않은 ODB-2 (closed ODB-2) 용액의 경우보다 더 큰 450 nm와 590 nm 흡수 밴드를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 락톤링이 개환된 ODB-2 용액을 사용했을 경우 더 많은 ODB-2 분자가 이산화티타늄 표면에 흡착되었음을 의미한다.

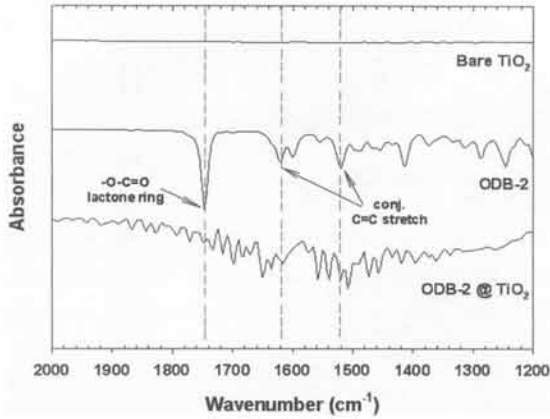


Fig. 4. FT-IR spectra of bare TiO₂ nanoparticles, ODB-2 (closed-form) powders, and ODB-2-adsorbed TiO₂ nanoparticles.

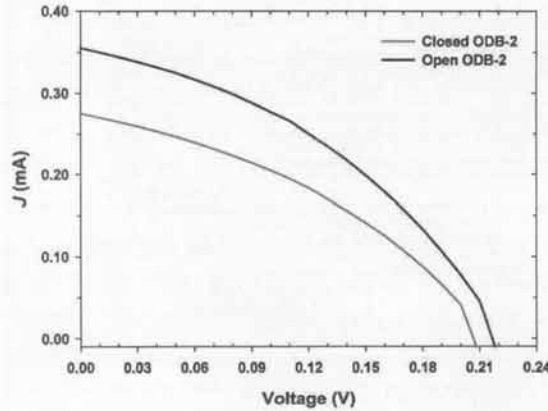


Fig. 5. IV curves of ODB-2-based DSSCs under the illumination of AM 1.5G, 100 mW cm⁻².

락톤링의 개환반응에 따른 ODB-2 분자의 이산화티타늄 표면의 흡착 반응은 적외선 흡수 스펙트럼 연구를 통해 보다 더 명확하게 확인할 수 있었다. 그림 4에는 순수한 이산화티타늄 나노입자 분말, 락톤링 형태의 ODB-2 (closed ODB-2) 분말, 락톤링이 개환된 ODB-2 (open ODB-2)가 흡착된 이산화티타늄 나노입자 분말의 적외선 흡수 스펙트럼을 비교하여 도시하였다. 락톤링 형태의 ODB-2 (closed ODB-2) 분말의 적외선 흡수 스펙트럼에는 1,746 cm⁻¹ 부근에 락톤링의 강력한 진동밴드가 나타남을 확인할 수 있다 [4]. 하지만 이러한 락톤링의 진동밴드는 ODB-2가 흡착된 이산화티타늄 입자 분말의 적외선 스펙트럼에는 완전히 사라졌음을 확인할 수 있는데, 이는 ODB-2가

Table 1. Characteristic properties of DSSC devices based on closed-form and open-form and of ODB-2 under the illumination of AM 1.5 G, 100 mWcm⁻².

dyes ^a	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
closed ODB-2	0.20	0.22	36.1	0.016
open ODB-2	0.19	0.30	36.9	0.021

The cell data for each dyes were averaged using three devices for consistency. The active areas of the devices were ca. 0.18 cm².

이산화티타늄 표면에 흡착될 때 락톤링이 개환되었음을 의미한다.

이산화티타늄 전극에 흡착된 ODB-2 염료의 태양 전지 특성을 살펴보기 위해 태양전지를 제조하였고, AM1.5 광원을 이용하여 그 특성을 평가하였다. 사용한 ODB-2의 용액은 락톤링이 있는 ODB-2 (closed ODB-2) 용액과 소량의 산을 첨가하여 락톤링을 개환시킨 ODB-2 (open ODB-2) 용액 두 가지이며, 각각을 closed ODB-2 태양전지와 open ODB-2 태양전지 소자라 명명하였다. 제작된 두 가지 종류의 ODB-2 태양전지 소자는 모두 기본적인 태양전지 특성을 나타내었다 (그림 5).

Closed ODB-2와 open ODB-2 태양전지 소자의 개방전압 (open-circuit voltage (V_{oc}))과 fill factor (FF)는 각각 약 0.20 V와 36%로 비슷하게 나타났다. 하지만 단락전류 (short-circuit current density (J_{sc}))는 open ODB-2 소자 ($J_{sc} = 0.30$ mA/cm²)의 경우가 closed ODB-2 소자 ($J_{sc} = 0.22$ mA/cm²)에 비해 약 36% 더 높게 나타난 것을 확인하였고, 이로 인해 소자의 전환 효율 (conversion efficiency)도 open ODB-2 소자 (PCE = 0.021%)가 closed ODB-2 소자 (PCE = 0.016%)에 비해 약 31% 정도 높은 값을 가졌다. 이는 이산화티타늄 전극에 흡착된 ODB-2 염료의 양과 밀접한 관계가 있다. 일반적으로 이산화티타늄 전극에 흡착된 염료의 양이 증가할수록 단락전류와 전환효율이 증가하게 되는데 [7], 락톤링이 개환된 ODB-2 (open ODB-2) 용액을 이용하여 제조된 소자의 경우가 락톤링이 있는 ODB-2 (closed ODB-2) 용액을 이용하여 제조된 소자에 비해 더 많은 ODB-2 염료 분자들이 이산화티타늄 전극 표면에 흡착되었고, 이로 인해 보다 더 높은 단락전류와 전환효율을 보이게 된 것으로 사료된다.

ODB-2 염료가 이산화티타늄에 흡착될 때 가시광선 영역에서 우수한 광흡수율을 가졌음에도 불구하고, 루테늄 계열의 염료와 비교해보면 ODB-2 소자의 전환효율은 매우 낮음을 알 수 있다. 이는 소자 구동 시 나타나는 back-transfer에 의한 재결합 (recombination) 과정에 기인하는 것으로 여겨진다. 일반적으로 염료분자는 빛을 받아 여기된 상태가 되고, 이때 바닥 상태의 전자가 여기 상태로 전이하게 된다. 여기된 전자는 이산화티타늄 전도대로 신속하게 이동하게 되고, 전자를 잃어 산화된 염료 분자는 전해질로부터 전자를 공급받아 환원되어 원래의 안정한 바닥상태로 돌아간다. 한편 이산화티타늄 전도대로 주입된 전자는 이산화티타늄 나노입자를 따라 양극 전극 (anode)으로 확산 이동해 간다. 하지만 이산화티타늄 전도대로 주입된 전자는 산화된 염료 분자가 전해질로부터 전자를 공급받기 전에 산화된 염료 분자로 돌아갈 수 있는데, 이를 back-transfer에 의한 재결합 과정이라 부른다 [2,3]. 이러한 back-transfer 재결합 과정은 산화된 염료분자가 불안정할수록 많이 일어나게 되고, 이로 인해 이산화티타늄 전도대에 존재하는 전자 밀도 (electron density)를 감소시키게 된다. 결국 이러한 재결합에 의한 전자 밀도의 감소는 소자의 단락전류를 낮추는 동시에 전환 효율도 함께 감소시키는 결과를 유발시킨다 [2,3]. 이산화티타늄에 흡착된 ODB-2 경우에도 아민양이온 ($=N^+$)과 같은 강력한 전자-받개 단위를 분자 내에 생성시키게 되는데, 이러한 양이온 단위들은 ODB-2 분자가 전자를 잃어 산화된 상태가 될 때, ODB-2 분자를 더욱 불안한 상태로 만들게 된다. 이런 매우 불안한 구조의 산화된 ODB-2 분자는 재결합 반응을 촉진시켜, 결국 전환효율을 낮춘 것으로 여겨진다.

4. 결론

락톤링을 가진 무색의 ODB-2 플루오란 염료는 이

산화티타늄과의 특별한 흡착 연결 작용기 (anchoring group)가 없음에도 용액 상태에서 다공성 이산화티타늄 표면에 흡착되어 색상 변화를 일으키는 것을 관찰하였다.

또한 산을 이용하여 락톤링을 개환시켜 카르복실기를 생성시킨 ODB-2 분자 (open ODB-2)는 락톤링 형태의 ODB-2 (close ODB-2) 분자들보다 더 효과적으로 이산화티타늄 표면에 흡착되어 더 짙은 색깔 변화를 동반하는 것을 확인하였다. ODB-2 염료를 이용한 염료감응형 태양전지는 기본적인 태양전지 특성을 잘 나타내었으며, 제조된 ODB-2 태양전지 (open ODB-2)의 평균 개방전압, 단락전류, fill factor 및 전환효율은 각각 0.20 V, 0.30 mA/cm², 36.9%, 0.021%였다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단의 신진연구지원사업 (2011-0014926)과 2011학년도 가톨릭대학교 교비연구비에 의해 연구되었음 (M-2011-B0002-00124).

REFERENCES

- [1] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, 353, 737 (1991).
- [2] N. Robertson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 2338 (2006).
- [3] P. Xie and F. Guo, *Curr. Org. Chem.*, 11, 1272 (2007).
- [4] R. Muthyala, *Chemistry of Applications of Leuco Dyes* (Plenum Press, New York, 1997).
- [5] H. Zollinger, *Color Chemistry* (Wiley-VCH: Weinheim, 2003).
- [6] N. Spanos, I. Georgiadou, and A. Lycourghiotis, *J. Colloid Interface Sci.*, 172, 374 (1995).
- [7] M. Grätzel, *Platinum Metals Rev.*, 38, 151 (1994).