

특허분석에 의한 염료감응형 태양전지 기술동향

전명석*, 금영섭**, 강경석**

*한국에너지기술연구원 미래원천연구본부(msjun@kier.re.kr), **(주)시온텍

The Technological Trend of the Dye-Sensitized Solar Cell by Patent Mapping

Jeon, Myung-Seok*, Kum, Young-Sub**, Kang, Kyung-Seok**

*Future Fundamental Technology Research Division , Korea Institute of Energy
Research(msjun@kier.re.kr),

** Siontech Co. Ltd(ys-kum@siontech.com)

Keywords : 염료감응형 태양전지(dye-sensitized solar cell), 기술동향(Technical trend), 특허분석(patent mapping), 태양에너지(solar energy)

1. 서론

지구상에서 사용되고 있는 대부분의 에너지원은 화석 연료이다. 그러나 화석 연료는 그 매장량의 한계가 있을 뿐 아니라 심각한 환경오염이 사회적 문제로 대두 되고 있다. 이와 관련하여 미래의 에너지문제와 환경문제를 극복할 수 있는 재생에너지원으로써 태양전지에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 태양전지는 태양에너지를 광기전 효과에 의하여 전기 에너지로 전환하는 장치로서 시계, 계산기 등의 전원으로의 이용 뿐 아니라 크기는 위성 통신 등 항공 우주 분야의 전기 에너지원으로 사용된다.

현재까지 개발된 여러 종류의 태양전지 중 실리콘을 이용하는 태양전지는 25%까지 도

달하는 효율과 제조공정의 확보 등으로 가장 널리 사용되고 있지만, 제조에 대형의 고가장비가 사용되고, 원료가격의 한계 때문에 발전단가가 한계치에 도달하고 있다. 이에 따라 최근 저가로 제조할 수 있는 태양전지에 대한 관심이 급증하고 있고, 이중 염료감응형 태양전지가 많은 주목을 받고 있다. 염료감응형 태양전지는 향후 가능한 실용 도달효율이 20%이고, 전지의 발전단가를 실리콘계의 5분의 1까지 낮출 수 있고, 20년의 수명이 보장되고, 다양한 응용가능성을 지니고 있어, 세계적으로 많은 연구자와 기업들의 집중적인 연구가 행해지고 있는 실정이다.

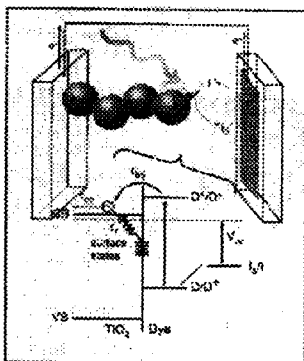
따라서 본 연구에서는 염료감응 태양전지와 관련하여 1990년~2007년의 미국, 일본,

유럽 그리고 한국의 특허정보를 분석하고, 이를 통하여 연도별, 국가별 기술동향을 파악하고자 하였다.

2. 기술의 정의

염료감응형 태양전지는 반도체 접합 태양전지와는 달리 광합성 원리를 이용한 고효율의 광전기화학적 태양전지로서 1991년 스위스 Grätzel 그룹에 의해 최초 개발되었다.¹ [그림 1]은 염료감응형 나노입자 산화물 태양전지의 작동원리를 보여주고 있다. 표면에 염료 분자가 화학적으로 흡착된 n-형 나노입자 반도체 산화물 전극에 태양 빛(가시광선)이 흡수되면 염료분자는 전자-홀 쌍을 생성하며, 전자는 반도체 산화물의 전도띠로 주입된다. 반도체 산화물 전극으로 주입된 전자는 나노 입자간 계면을 통하여 투명 전도성막으로 전달되어 전류를 발생시키게 된다. 염료 분자에 생성된 홀은 산화·환원 전해질에 의해 전자를 받아 다시 환원되어 염료감응형 태양전지 작동 과정이 완성된다.²

빛 에너지를 흡수한 루테튬계 염료는 바닥 상태에서 리간드 π^* 들뜬 상태로 전이한 후 두 가지 과정을 거쳐 전자주입이 이루어



[그림 1] 염료감응 나노구조 광전기화학 태양전지 작동 원리

진다. 열화 되지 않은 단일한 들뜬 상태에서부터 반도체 전도띠로 전자 주입되는 과정과 내부 진동-이완 과정을 거쳐 삼중항 들

뜬상태로 이동된 열화전자가 주입되는 과정³, 이때 전자주입은 펨토초 내지 피코초의 매우 빠른 속도로 주입되며, 산화된 염료는 수 나노초 내에 재생된다.⁴ 반면 전자가 표면 상태를 거쳐 전해질로 손실되는 재결합 속도는 마이크로-밀리초로 다소 느리기 때문에 대부분의 광전자는 반도체 전도띠로 주입되어 전자전달에 참여하여 광-전기 에너지 변환효율이 우수하며, 아울러 장기 안정성 또한 우수함이 실험적으로 증명되었다.⁵

미간격 에너지가 큰 반도체 나노결정 산화물을 사용하는 이유는 입자 크기 감소에 의한 비표면적 증가로 보다 많은 양의 광감응 염료분자를 흡착시킬 수 있기 때문이다. 입자의 크기가 수 나노미터 이하로 지나치게 작게 되면 염료 흡착량은 증가하지만, 반면 표면상태 수가 증가하여 재결합 자리를 제공하게 되는 단점도 가지고 있다. 따라서 입자크기 및 형상을 조절하는 기술도 염료감응 태양전지에서 중요한 연구 테마 중의 하나가 될 수 있다. 지금까지 연구되어온 산화물은 주로 TiO_2 ,⁶ SnO_2 ,⁷ ZnO ,⁸ Nb_2O_5 등⁹ 이다. 사용되는 염료는 루테튬계 유기금속화합물, 유기화합물 그리고 InP, CdSe 등의 양자점 무기화합물이 알려져 있다. 지금까지 알려진 염료 중에는 루테튬계 유기금속화합물이 가장 우수한 것으로 보고되고 있다.

3. 특허검색대상 및 분석

3.1 특허검색 대상

특허출원 동향 분석을 위하여 관련된 모든 특허를 검색하여야 하지만, 염료감응 태양전지 관련 특허가 1990년 이전의 동향은 그 활동이 드물게 나타나 이를 생략하였다.

본 연구에서는 [표 1]과 같이 1990년~2007년 사이에 출원되어진 한국을 포함한 미국, 일본, 유럽의 특허를 수집하여 사전작업을

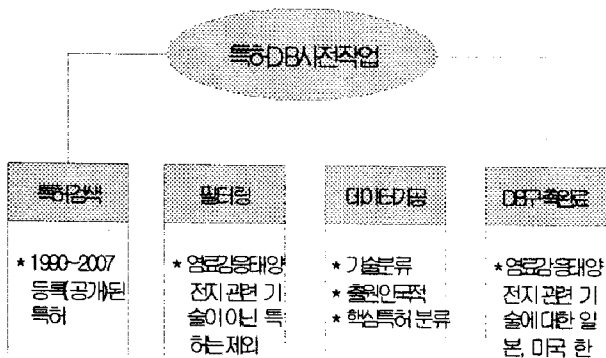
걸쳐 최종 분석 데이터를 구축하였다.

[표 1] 국가별 분류

국가	분석기간	정보원	대상특허(건)
일본	1990 ~2007	Kipris, Wips, Delphion, CA	663건
미국			128건
한국			98건
유럽			83건

3.2 데이터 구축

DB구축은 [그림 2]와 같이 4단계로 나눌 수 있다. DB구축시 원 데이터(raw data)는 관련 특허 키워드의 조합 식을 사용하여 수집하고, 이를 1990년대 이후의 특허를 기준으로 국제특허 분류, 염료감응 태양전지 관련 기술이 아닌 특허를 제거하여 972건을 추출하였다. 추출된 분석 대상특허는 기술 분류, 출원인, 출원인 국적, 핵심특허 분류 등의 사전작업을 진행하였고, 이러한 작업에 의해 염료감응 태양전지 관련 기술에 대한 DB구축을 완료하였다.



[그림 2] DB구축 단계

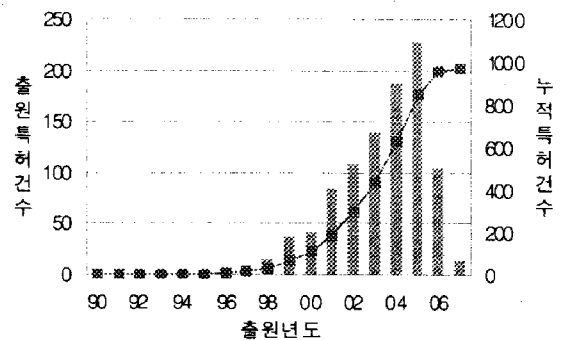
4. 거시적 동향 분석

4.1 전체 특허동향

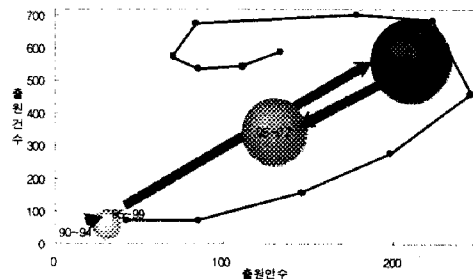
[그림 3]은 염료감응 태양전지 관련 기술에 대한 연도별 특허출원 건수 및 누적 건수를 나타낸 것이다.

염료감응 태양전지 관련 특허는 1990년부터 1997년 까지는 10건 이하의 미비한 활동을 보였으나, 1990년대 후반 이후 증가세를 보이며 2000년대 들어서 본격적인 출원이 이루어지는 것으로 나타났다. 2000년 이후의 이와 같은 증가세는 주로 일본출원인의 특허출원 경향에 기인한 것이며, 이 기간에 Sharp사가 75건, Bridgestone사 43건, Aisin Seiki사가 41건의 특허를 출원하였다. 2002년부터 현재까지 출원된 특허는 783건으로 그 이전까지 출원된 189건의 특허에 비해 4배 이상의 건수를 보이고 있어 최근 들어 염료감응 태양전지 관련 연구가 활발한 것을 알 수 있다. 2006년과 2007년의 특허출원 건수가 감소세를 보이는 것은 출원된 특허들의 많은 수가 아직 심사단계에 있으며 공개 되지 않았기 때문이다.

4.2 포트폴리오로 본 관련 기술분야의 위치 [그림 4]는 포트폴리오로 본 염료감응 태양전지 관련 기술 분야의 위치를 나타낸 것이다.



[그림 3] 연도별 특허출원동향



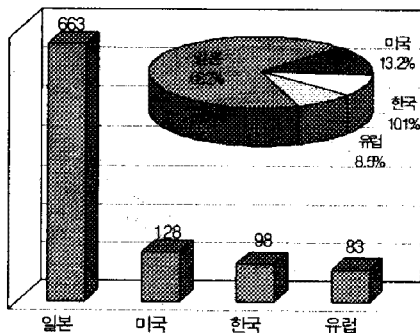
[그림 4] 포트폴리오로 본 염료감응 태양전지 관련 기술 분야의 위치

특허건수와 출원인수 변화의 상관관계를 통해 관련 기술의 위치를 살펴보는 포트폴리오 기본 모델에서, 염료감응 태양전지 관련 기술 분야는 전반적으로 도입기를 지나 발전기 단계에 있는 것으로 나타나고 있다. 특히 2000년~2004년 구간에서 큰 폭으로 기술 혁신의 주체인 출원인 수와 기술혁신 결과인 출원건수가 동시에 증가하는 것을 알 수 있다. 최근구간(2005년~2007년)을 보면 전년도 구간에 비해 출원인수와 출원건수가 감소하였지만, 아직 미공개 또는 심사 중인 데이터를 감안한다면 발전 양상은 증가 추세로 이어질 것으로 예상된다.

4.3 국가별 특허동향

[그림 5]는 출원국가별로 특허출원 건수를 나타낸 그래프이다.

일본이 663건을 출원하여 전체 972건 중 68% 이상의 점유율로 전체 특허의 과반수 이상을 차지하고 있으며, 다음으로 미국이 128건을 출원하여 13.2%의 출원점유율을 보이고 있고, 한국이 98건으로 그 뒤를 따르고 있는 것으로 나타났다. 유럽특허는 83건의 특허를 출원하여 가장 낮은 출원건수를 보이고 있으나, 이는 유럽연합(EP) 특허만을 수집하여 분석하였기 때문으로 실제로 독일 등 유럽 각국의 특허를 수집하여 취합하면 많은 특허출원을 보일 것으로 생각된다.



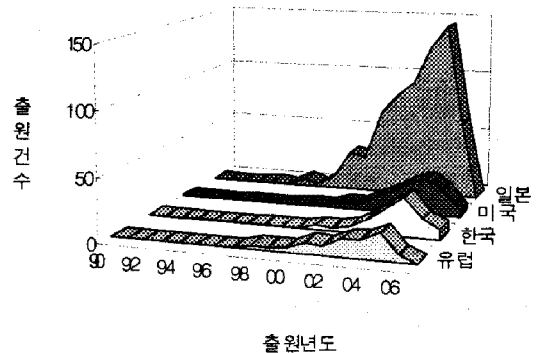
[그림 5] 출원국가별 특허출원건수

[그림 6]은 연도별 특허출원 동향을 국가

별로 나타낸 그래프이다.

일본은 1990년대 후반까지 10건 이내의 특허 출원을 하면서 소극적 출원 경향을 보이는 듯하다가, 1999년에 32건의 특허를 출원하면서 염료감응 태양전지 관련기술에 대하여 활발한 출원활동을 보였다. 일본은 2000년대 들어서 염료감응 태양전지 관련 특허에 대해 본격적 출원활동을 하였고, 이후 2005년 까지 매년 평균 40%이상씩 증가한 것으로 나타났다. 2000년대 이후 일본에서 가장 활발한 연구 활동을 보인 출원인은 Sharp사로 총 63건의 특허를 출원하였고, 그 뒤로 Aisin Seiki사 40건, Toyota Central Res & Dev Lab이 35건을 출원하여 주로 일본출원인에 의한 출원활동을 보이고, 이에 일본은 자국출원인의 출원활동이 활발함을 알 수 있다. 2005년에는 145건으로 가장 많은 특허를 출원하였고, 이 때, Sharp사가 13건, Nippon Mitsubishi Oil사 10건, NGK Spark Plug사 9건의 특허를 출원하였고, 한국 출원인으로는 삼성이 5건, 한국전자통신연구원이 2건의 특허를 출원하였다.

미국은 1990년, 1997년에 각 1건, 1998년과 1999년에 각 2건의 특허를 출원하였고, 2000년대 들어서 2000년과 2001년에 각 5건, 2002년 12건, 2003년에 18건을 출원하여 2000년대 지나면서 염료감응 태양전지 관련



[그림 6] 국가연도별 특허출원동향

특허에 대한 출원이 꾸준히 증가하고 있음을 알 수 있다. 2000년대 이후 미국에서 가

장 활발한 연구 활동을 보인 출원인은 삼성으로 총 16건의 특허를 출원하였고, 그 뒤로 Sharp 9건, Sony와 Toshiba사가 각 8건, General Electric사와 Nippon Kayaku사가 각 7건을 출원하였다. 미국은 2003년 이후 매년 30건 내외의 특허를 출원하였고, 2006년 이후 점차 그 출원건수가 감소하는 경향을 보이기는 하나 아직 미공개 또는 심사 중인 데이터를 감안한다면 특허출원이 꾸준히 증가할 것이다. 한국은 가장 늦은 2000년에 한국전자통신연구원에 의해 '루타일산화티타늄 슬러리를 이용한 나노입자 루타일산화티타늄 필름 형성 방법 및 염료감응 나노입자 루타일산화티타늄 태양전지 제조 방법'을 제목으로 첫 출원을 하였다. 이후 2000년에 3건, 2001년 2건, 2002년 5건의 특허를 출원하였고, 2003년부터 관련 특허의 출원이 본격화되어 2003년 12건, 2004년 22건, 2005년 31건을 출원한 것으로 나타났다. 한국에서 가장 활발한 출원활동을 한 출원인은 삼성으로 총 26건의 특허를 출원하였고, 한국전자통신연구원 18건, 한국전기연구원 11건 순으로 나타났다. 유럽은 1998년과 1999년에 각 3건, 2000년 4건의 특허를 출원하면서 염료감응 태양전지 관련 특허 활동을 하고 있고, 2000년대 이후 유럽에서

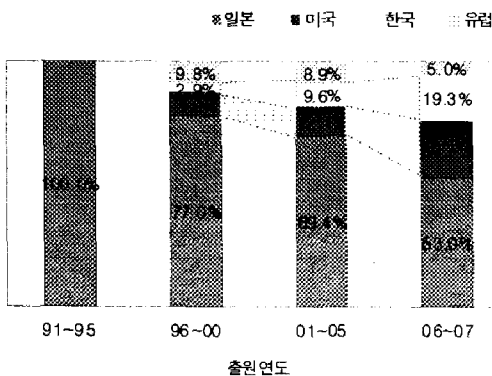
다. 유럽특허 역시 일본, 미국, 한국과 마찬가지로 2000년대 들어서 조금씩 그 활동이 활발해지고 있는 것을 알 수 있다.

[그림 7]은 염료감응 태양전지 관련특허의 국가별 점유율을 연도별 구간으로 나누어 나타낸 것이다.

염료감응 태양전지 관련특허 국가의 출원 연도별 특허출원에 대한 각 구간별 점유율을 살펴보면 전체적으로 일본이 주를 이루고 있는 것을 알 수 있다. 2006년~2007년의 일본의 특허출원 점유율을 살펴보면 전년도 구간인 2001년~2005년에 비해 그 점유율이 감소하고 있는 것을 알 수 있고, 그에 반면 미국, 한국, 유럽에 대한 특허 출원 점유율이 조금씩 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 이는 2000년대 이전에 자국의 특허 출원에 중점을 두었던 일본이 2000년대 이후에 들어서면서 미국, 한국 등에 해외특허 출원 활동을 하였기 때문이다.

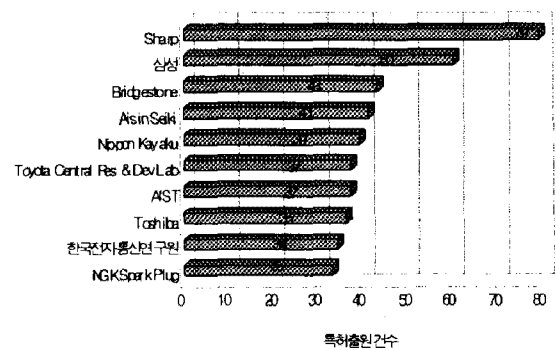
4.4 출원인별 특허동향

[그림 8]은 염료감응 태양전지 관련 기술 특허 출원인 중 다 출원 순으로 선정한 주요 출원인의 출원현황을 분석한 그래프이다.



[그림 7] 국가별 특허출원 점유율

가장 많은 특허를 출원한 출원인은 Fujifilm 사로 9건의 특허를 출원하였고, 그 뒤로 삼성 7건, Nippon Kayaku이 6건을 출원하였



[그림 8] 주요출원인 특허출원현황

일본의 Sharp가 79건을 출원하여 가장 많은 특허를 출원하였고, 다음으로 삼성이 60건, Bridgestone이 43건, Aisin Seiki 41건,

Nippon Kayaku가 39건, Toyota Central Res & Dev Lab과 AIST가 각각 37건, Toshiba 36건, 한국전자통신연구원이 34건, NGK Spark Plug가 33건을 출원하였다.

5. 심층적 동향 분석

염료감응 태양전지 관련 주요 특허의 기술 흐름을 구조별로 분류하면, 기관분야의 기술은 1990년대 중후반부에는 굴절률층, 광확산층 등을 설치하여 광흡수 특성을 향상시켜 광전변환 효율을 증가시키는 기술에 중점을 두어 이산화 티탄층을 2 또는 3개의 금속 이온으로 도핑시키고, 광증감제가 결합기에 의해 부착되어 있는 기관 관련 기술이나 기관과 반도체막 사이에 광확산층을 설치, 광확산층은 미세한 요철을 포함한 표면 텍스처를 가지는 것을 특징으로 하는 특허 등이 출원되었다. 2000년대 들어서는 금속 박을 실장시키거나, 금속배선층의 표면을 피복하는 기술을 통해서 광전변환 효율을 향상시키는 기술에 관한 특허가 출원되었다.

전해질 기술은 1990년대 중후반에 기술 개발이 시작되었지만, 최근에 집중적으로 연구개발 되고 있는 것으로 파악되고 있다. 전해질 특성을 향상시켜서 광전변환 효율을 증가시키기 위해서 1990년대에는 방향족 삼급 아민 화합물(유기정공수송제)을 함유하는 홀전도체에 관한 기술과 방향족 아민 잔기 및 함 유황 복소환을 가지는 화합물을 포함하고, 분자내에 스피로 구조를 갖지 않는 정공 수송층에 관한 기술이 개발되었다. 그 후 2000년대 들어서 Toshiba에서 옥소 분자, 요오드화물의 용융염, 카르본산 화합물 및 겔화제로 이루어진 전해질과, 도전막과 반도체막 사이에 금속 또는 금속 산화물로 이루어진 배리어 층을 설치하는 기술, 도전성 고분자의 주쇄골격에 메탈로센 부위가 도입된 메탈로센 화합물을 함유한 정공

수송층, 도전성 고분자의 주쇄골격에 메탈로센 부위가 도입된 메탈로센 화합물을 함유한 정공 수송층, 알루미늄 산화물과 물을 함유한 페이스트상의 전해질에 관한 기술이 개발되었다.

반대극 분야는 카본, 백금 등의 다양한 재료와 반대극의 구조 및 조성을 변경함으로써 kinetics 향상을 통한 광전변환 효율의 증가, 저비용화를 통해서 실용화를 이루기 위한 기술개발이 이루어졌다. 1990년대 중반부에 반대극을 반도체막 표면에 직접 퇴적함으로써 내부저항을 감소시키는 기술이 타났고, 그 이후에 반대극의 표면을 요철형태로 만들거나, p형 열반도체를 반대극으로 사용하여 내부저항을 감소시킴으로써 광전변환 효율을 향상시키는 기술이 출현하였다. 카본을 사용한 반대극에 대해서는 2002년도에 카본블랙, 그래파이트, 금속산화물이 사용되어 kinetics 향상과 내구성 증가, 저비용화가 가능한 기술이 개발되었고 그 이후에 타겟으로 백금 및 금속산화물을 코스퍼터링시켜 표면에 백금 및 비정질의 금속산화물이 코팅된 상대전극 관련 기술이나 촉매를 담지한 카본 나노튜브를 반대극으로 사용하는 기술이 나타났다.

도전막 관련 특허로는 도전막의 구조와 적합한 재료를 사용함으로써 전자 이동도를 증가시키거나 내부 저항을 감소시켜 kinetics를 향상시키는 기술이 주로 개발되었다. 1990년대 후반에는 투명도전막 표면에 돌출한 도전성 돌설부를 갖고, 반도체층이 도전성 돌설부 밑 투명도전막을 덮고 있는 도전막이나 다공질체의 형태를 갖고 있는 투명도전막 등의 투명도전막의 구조 변경으로 인하여 kinetics를 향상시켜 광전변환 효율을 증가시키는 기술이 개발되었다. 2003년도에는 투명도전막이 다층으로 구성되어 있고, 윗층의 도전막이 아래층보다 내열성이 좋은 도전막이나 금속 산화물 또는 그 유도체로 피복되는 ITO기판을 투

명 전극에 관한 기술 등 투명 도전막 상에 요철이 형성되어 반도체 층과의 결합력이 향상되어 내구성이 증가하는 기술 등이 나타났다. 이후 2004년도에는 Toyota에 의해 불소 도프 산화 주석을 포함하는 투명 도전막1과 주석 도프 산화 인듐을 포함하는 투명 도전막2로 구성된 투명도전막에 관한 특허가 출원되었다. 반도체막 구조에 대한 기술은 주로 광흡수 특성 향상과 kinetics를 향상함으로써 궁극적으로 광전변환 효율을 증가시키는 것에 목적을 두고 있다. 광흡수 특성 향상을 위해 1990년대에는 반도체 비표면적을 증가시켰으나, 2000년대 이후에는 반도체막의 경사주상구조, 공극율 등에 의해 빛의 반사를 조절함으로써 광흡수 특성을 좋게 하는 기술이 개발되었다. kinetics를 향상시키기 위해 스페이서층, 역전자주입 방지층을 설치하여 전자 재결합을 방지하는 기술이 나타났고, 그 이후에 경사주상구조의 반도체막, 에너지 준위가 다른 복수의 영역으로 구분된 반도체막 등에 의해 전자이동도가 증가하는 기술 개발이 이루어졌다. 반도체막의 서막기술은 실용화를 위한 저비용화 및 양산성 증가에 중점을 두고 기술발전이 이루어졌다. 스프레이 열분해법, 진공성막법, 초임계 유체에 접촉시키는 방법 등을 이용하여 반도체막을 제막함으로써 양산성을 증가시키는 기술이 상용화 및 양산성 증가에 목적을 두어 제1의 전기접속층과 제2의 전기 접속층과의 사이에 배치되고, 해당 전지는 직렬접속 되고, 또한 전기 접속층의 각각은 전도 영역 및 절연 영역을 가지는 모듈과 광활성층 사이에 접촉층과 결합한 화이어를 사용하여 전기커넥터 역할을 하는 모듈에 관한 기술이 개발되었다.

6. 결론

염료감응형 태양전지의 전반적인 특허 출원경향을 살펴보면 2000년~2004년에 출원인

수와 출원건수가 동시에 증가하는 경향을 나타냈다. 이에 염료감응형 태양전지 관련 기술이 도입기를 지나 현재는 발전기 단계에 있는 것을 알 수 있다.

주요 국가의 관련 기술의 특허 출원현황을 보면 일본이 가장 많은 연구를 진행하고 있고, 미국, 한국, 유럽 순으로 나타나고 있다. 이들은 주로 1990년대 후반부터 관련 특허의 출원이 본격화되기 시작하였다. 염료감응 태양전지관련 기술에 대해 활발한 특허출원 활동을 한 출원인은 Sharp, Bridgestone, Aisin Seiki, Nippon Kayaku, Toyota Central Res & Dev Lab, AIST 등으로 일본 국적의 출원인이 주를 이루고, 한국의 삼성과 전자통신연구원도 비교적 활발한 연구를 진행하고 있는 것으로 나타났다.

광흡수 특성을 향상시키기 위한 기술 중 기판분야는 1990년대 중후반부에 굴절율층, 광확산층 등을 설치하여 광흡수 특성을 향상시켜 광전변환 효율을 증가시키는 기술이 등장했고, 2000년대에 들어서는 금속박을 실장 시키거나, 금속 배선층의 표면을 피복하는 기술을 통해서 광전변환 효율을 향상시켰다. 반도체막 기술은 광흡수 특성 향상을 위해 1990년대에는 반도체 비표면적을 증가시켰으나, 2000년대 이후에는 반도체막의 경사주상구조, 공극율 등에 의해 빛의 반사를 조절함으로써 광흡수 특성을 좋게 하는 기술이 개발되었다. Kinetics를 향상시키기 위한 기술은 전자이동도 및 확산계수 증가와 전하 재결합 억제를 목표로 반도체막 분야의 기술 개발이 주로 이루어지고 있으며, 내부저항 감소를 목표로 도전막, 반대극, 반도체막 분야에서 활발한 연구가 진행되고 있다. 전해질 관련 기술은 p형 전도체의 전도도 증가를 목표로 집중적인 연구개발이 되고 있는 것으로 분석되었다.

전반적으로 염료감응 태양전지 관련 기술은 다른 태양전지의 연구 분야에 비해 세부

기술에 대한 연구가 미흡한 상황이므로 연구개발에 따른 원천 기술에 대한 특허를 확보하여 차후 염료감응 태양전지의 상용화 제품화를 위한 국내 및 해외 특허를 확보하기 위한 전략이 필요할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, 353, 737(1991).
2. M.K. Nazeeruddin, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 6382(1993).
3. (a) G. Benko, J. Kallioinen, J. E. I. Korppi-Tommola, A. P. Yartsev, and V. Sundstrom, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 489(2002). (b) J. B. Asbury, R. J. Ellingson, H. N. Ghosh, S. Ferrere, A. J. Nozik, and T. Lian, *J. Phys. Chem. B*, 103, 3110 (1999)
4. Y. Tachibana, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug, and J. R. Durrant, *J. Phys. Chem.*, 100, 20056(1996)
5. A. Hinsch, J. M. Kroon, F. Kern, I. Uhlenndorf, J. Holzbock, A. Meyer, and J. Ferber, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, 9, 425 (2001)
6. (a) C. J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, and M. Grätzel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 3157 (1997). (b) N.-G. Park, G. Schlichthorl, J. van de Lagemaat, H. M. Cheong, A. Mascarenhas, and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, 103, 3308 (1999). (c) N.-G. Park, G. Schlichthorl, J. van de Lagemaat, and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, 104, 8989 (2000).
7. (a) I. Bedja, S. Hotchandani, and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, 98, 4133(1994). (b) S. Ferrere, A. Zaban, and B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. B*, 101, 4490 (1997).
8. (a) B. O'Regan, K. T. Schwartz, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *Adv. Mater.*, 12, 1263 (2003). (b) C. Bauer, G. Boschloo, E. Mukhtar, and A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B*, 105, 5585 (2001).
9. F. Lenzmann, J. Krueger, S. Burnside, K. Brooks, M. Grätzel, D. Gal, S. Ruhle, and D. Cahen, *J. Phys. Chem. B*, 105, 6347 (2001).