

## ZnO로 후처리된 TiO<sub>2</sub> 광전극을 이용한 고효율의 염료감응형 태양전지의 개발

박준용 · 윤병로 · 김태오<sup>†</sup>

<sup>†</sup>금오공과대학교 환경공학과

## Development of Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Using ZnO Post-Treated TiO<sub>2</sub> Photoelectrodes

JUN-YONG PARK, BYEONG-RO YUN, TAE-OH KIM<sup>†</sup>

<sup>†</sup>Department of Environmental Engineering, Kumoh National Institute of Technology, 61 Daehak-ro, Gumi 39177, Korea

<sup>†</sup>Corresponding author :  
tokim@kumoh.ac.kr

Received 24 July, 2017  
Revised 21 August, 2017  
Accepted 30 August, 2017

**Abstract >>** In this study, an efficient dye-sensitive solar cells (DSSC) was developed after post-treatment of ZnO on TiO<sub>2</sub> photoelectrode. The TiO<sub>2</sub> electrode with ZnO post treatment was prepared with Titanium isopropoxide in Zinc Nitrate Hexahydrate aqueous solution by incineration for 30 min at 450 °C. The ZnO-post treated TiO<sub>2</sub> electrode showed strong dispersion force between particles in relation to the control TiO<sub>2</sub>, referring high specific surface area and dye-adsorption rate. Proper addition of ZnO enhanced electron mobility and reduced internal resistance and electron recombination. Light conversion efficiency of DSSCs containing the ZnO-posttreated TiO<sub>2</sub> electrode increased 35.4% when compared to the DSSCs using TiO<sub>2</sub> electrode. It is similar to the DSSCs with TiCl<sub>4</sub> post treatment TiO<sub>2</sub> electrode. Increasing of light conversion efficiency was due to high specific surface area and dispersion force, and low dye-adsorption rate and electron recombination. Taken together, ZnO may be used as posttreatment of photoelectrode and replaced TiCl<sub>4</sub> that has high toxicity and causticity.

**Key words :** Post treatment(후처리), Zinc Oxide(산화 아연), Surface area(비표면적), Dye sensitized solar cell(염료감응형 태양전지), Electron transfer(전자 이동도)

## 1. 서론

광합성의 원리를 이용한 염료감응형 태양전지는 1991년 Gratzel에 의해 개발되었다. 염료감응형 태양전지는 실리콘 태양전지에 비해 낮은 가격, 유연한 성질 때문에 다방면에 이용이 가능하며 주로 사용되는 광전극인 TiO<sub>2</sub>는 물리적으로 안정적이다<sup>1,2)</sup>.

염료감응형 태양전지는 기판, 광전극, 상대전극, 전해질, 염료로 구성되어 있으며 염료분자가 흡착된 광전극에 태양빛이 흡수되면 염료분자는 전자를 생성, 전해질과의 산화환원반응을 통하여 전기를 생산한다<sup>2,4)</sup>. 염료감응형 태양전지의 구성 요소 중 광전극은 성능을 결정하는 중요한 역할을 하며 광전극의 성능에 영향을 주는 요소는 비표면적(surface area), 적절한 conduct band 준위, 전자이동도에 영향을 미치는 bandgap energy, 전자의 재결합 비율 등이 있다. 고성능의 광전극은 높은 비표면적을 가짐으로써 광촉매에 흡착되는 염료의 비율이 증가하며 유기염료인 N719보다 낮은 conduct band energy 준위를 가지고 낮은 bandgap 에너지를 가짐으로써 전자의 이동도를 활발히 이루어지게 하는 광전극을 뜻한다<sup>2,3,5)</sup>.

염료감응형 태양전지는 실리콘 태양전지에 비해 낮은 효율을 나타낸다. 그 이유는 TiO<sub>2</sub>를 사용한 염료감응형 태양전지는 가시광 반응영역에서만 반응하기 때문에 반응영역이 좁으며 이로 인해 광활성이 저하되어 전자의 이동이 원활하지 못해 재결합 비율이 높기 때문이다<sup>6)</sup>. 염료감응형 태양전지의 효율을 증가시키기 위한 방안으로는 TiO<sub>2</sub>에 전이금속을 첨가(Ag, Si, Cu, Zr)하여 전자이동도 및 염료흡착률을 증가시키거나<sup>2,3,5,7)</sup> TiCl<sub>4</sub>를 박막처리함으로써 비표면적을 향상시키는 방법이 있다<sup>8-10)</sup>. 그러나 TiCl<sub>4</sub>는 독성과 부식성이 강해 취급 및 제조가 어렵기 때문에 최근에는 유사한 효과를 가지면서 독성 및 부식성이 적은 물질로 대체하는 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>11)</sup>.

반면에 ZnO는 TiO<sub>2</sub>와 함께 가장 많이 쓰이고 있는 광촉매 물질 중 하나로서 TiO<sub>2</sub>와 유사한 bandgap

energy (3.2 eV)를 가지고 있으며 평균입자크기가 20 nm 내외로 알려져 있다<sup>12,13)</sup>. 따라서 ZnO를 이용하여 광전극을 제조한다면 넓은 비표면적으로 인한 높은 광활성 및 염료흡착을 기대할 수 있으며 기존에 사용하고 있던 TiCl<sub>4</sub>보다 부식성 및 독성이 상대적으로 적기 때문에 취급이 용이하다는 장점도 있다<sup>11)</sup>.

이에 본 연구에서는 취급이 용이하고 부식성 및 독성이 적은 ZnO를 TiO<sub>2</sub>에 박막처리하여 광전극 및 염료감응형 태양전지를 제조하고 물리적, 전기적 특성평가를 진행하여 TiCl<sub>4</sub> 대체물질로서의 가능성을 평가하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 TiO<sub>2</sub> 광전극 제조방법

TiO<sub>2</sub> 분말은 졸겔법으로 합성하였다. 제조과정은 0.1M의 titanium isopropoxide를 IPA (isopropyl alcohol, iPrOH, Daejung Chemical, 99%) 100 mL에 첨가하여 60°C에서 1시간 동안 교반시킨 후 100mL의 증류수를 넣어 30분간 교반시켰다. 최종단계에서 TiO<sub>2</sub> 분말은 450°C에서 2시간 동안(5°C/min) 소성함으로써 완성되었다<sup>2)</sup>.

### 2.2 ZnO post treatment TiO<sub>2</sub> 광전극 제조방법

TiO<sub>2</sub>와 ZnO post treatment TiO<sub>2</sub>에 사용되는 TiO<sub>2</sub> 페이스트는 Gratzel의 방법으로 제조하였다<sup>14)</sup>. 광전극 제작은 FTO 기판을 일정한 크기로 자른 후 ultrasonication에서 에탄올과 아세톤으로 각각 15분씩 세척한 후, working area를 3 mm × 3 mm로 하여 페이스트를 doctor blade method로 도포한다<sup>2)</sup>. 이 TiO<sub>2</sub> 광전극은 60°C에서 30분간 건조시킨 다음 450°C에서 2시간 동안 소성시킨다(승온속도: 5°C/min). 그 후 0.1, 1, 10 mM ZnO 수용액에 TiO<sub>2</sub> 광전극을 30분간 담지 한 후 450°C에서 30분간 한번 더 열을 가했으며<sup>15,16)</sup> 대조군인 TiCl<sub>4</sub>는 40mM로 제조하였다<sup>8)</sup>.

소성 후 TiO<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub> post treatment TiO<sub>2</sub>, ZnO post treatment 광전극은 염료(N719)에 담귀 60°C에서 24시간 동안 흡착시키고 woking area를 제외한 주변을 에탄올로 닦아 내어 최종적으로 TiO<sub>2</sub> 및 ZnO post treatment TiO<sub>2</sub> 광전극을 완성하였다. TiO<sub>2</sub>와 ZnO 전구물질은 각각 titanium isopropoxide (Ti(OiPr)<sub>4</sub>)와 zinc nitrate hexahydrate (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)를 사용하였다.

### 2.3 염료감응형 태양전지 제조방법

상대전극은 isopropyl alcohol (IPA)을 용매로 하여 10 mM Pt solution을 제조한 후 사용하였다. 상대전극 제조는 FTO glass를 일정한 크기로 자른 후 sandblaster를 이용하여 hole을 2개 뚫은 후 FTO 기판에 spin coater로 균일하게 Pt를 코팅시킨 후 전기로에서 350°C 1시간 동안 소성한다.

염료감응형 태양전지를 제작하기 위한 조립방법은 다음과 같다. 접착지인 surlyn을 일정한 크기로 자르고, 광전극과 상대전극을 압착시켜 80-90°C에서 surlyn을 녹여 접합시킨다. 마지막으로 조립한 glass의 상대전극 hole에 전해질을 주입하고, 전해질의 누수를 방지하기 위해 봉합하여 염료감응형 태양전지를 완성한다

### 2.4 Measurements

TiO<sub>2</sub>와 TiCl<sub>4</sub> post treatment TiO<sub>2</sub>, ZnO post treatment TiO<sub>2</sub>의 분말의 결정구조는 X-ray diffraction patterns (XRD)로 측정하였으며(scanning range 2θ =20° to 80°, scanning speed 5°C/min), UV-vis spectrophotometer로 염료감응형 태양전지의 흡착능력을 평가하였고 입자의 물리적 특성은 transmission electron microscopy (TEM, JEOL, JEM-2010)로 측정하였다. 염료감응형 태양전지의 저항값 측정은 1.5 AM illumination에서 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)로 진행하였으며 주파수 범위는 0.1 Hz에서 100 kHz, 인가전압은 AC 0.1 V이다.

IMPS (photo current spectroscopy)는 green light (λ =525 nm)에서 실험을 실시하였고 Photoelectrochemical date는 Keithley 2400 source를 이용, AM 1.5 illumination (100 mW/cm<sup>2</sup>)에서 진행하였으며 DSSC의 working area는 0.09cm<sup>2</sup>이다.

## 3. 결과 및 고찰

TiO<sub>2</sub>와 TiCl<sub>4</sub> post treatment TiO<sub>2</sub>, 0.1-10 mM ZnO post treatment TiO<sub>2</sub>의 XRD 측정 결과는 Fig. 1에 제시하였다. 모든 샘플에서 TiO<sub>2</sub>의 anatase phase와 rutile phase가 모두 존재하는 것을 알 수 있으며<sup>17)</sup> 고온 처리로 인한 상전이는 일어나지 않았다. 10 mM의 ZnO가 첨가되었을 때는 32°에서 hexagonal structure가 나타났지만 0.1 mM 및 1 mM의 ZnO post treatment TiO<sub>2</sub>에서는 같은 현상이 보이지 않았다<sup>12,13,18,19)</sup>. 이는 26°에서 출현하는 TiO<sub>2</sub>의 anatase phase의 peak intensity가 높아서 상대적으로 적은 ZnO의 hexagonal structure가 나타나지 않았기 때문이라고 판단된다. TiO<sub>2</sub>와 TiCl<sub>4</sub> post treatment TiO<sub>2</sub>, 0.1-10 mM ZnO post treatment TiO<sub>2</sub> 입자의 결정 크기는 Debye-Scherrer의 계산식이 의해 구했으며 계산식은 다음과 같다<sup>20,21)</sup>:  $D = 0.94\lambda / \beta \cos\theta$ . TiO<sub>2</sub> 및 TiCl<sub>4</sub> post treatment TiO<sub>2</sub>, 0.1, 1, 10 mM ZnO post treatment TiO<sub>2</sub>의 결정 크기는 각각 6.02, 4.90, 6.15,

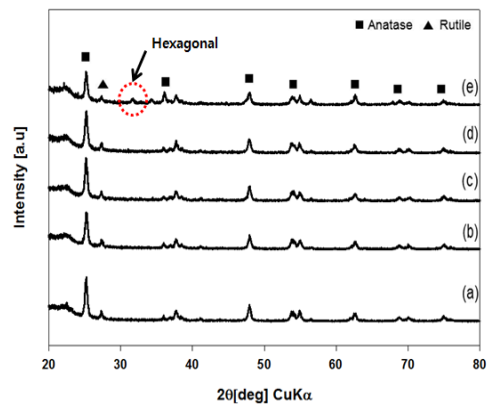


Fig. 1. XRD patterns of TiO<sub>2</sub> (a), TiCl<sub>4</sub> post treatment TiO<sub>2</sub> (b) and ZnO post treatment TiO<sub>2</sub> with different Zn contents : 0.1 mM (c), 1 mM (d), 10 mM (e)

5.10, 6.23 Å으로 측정되었다. 결정 크기의 감소는 작용기의 증가로 인해 photoactivity가 상승하게 된다<sup>2)</sup>. 1 mM ZnO post treatment TiO<sub>2</sub>의 성분 존재 여부 및 함량을 파악하기 위해 EDS 측정을 실시하였으며 그 결과는 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 1 mM ZnO post treatment TiO<sub>2</sub> 샘플에서 O, Ti, Zn의 peak가 확인되었으며 O가 약 40%, Ti가 56%, Zn이 4%로 측정됨으로써 모든 물질의 존재 여부를 확인하였다.

TiO<sub>2</sub>와 TiCl<sub>4</sub> post treatment TiO<sub>2</sub>, 0-10 mM ZnO post treatment TiO<sub>2</sub>의 입자크기와 분포를 파악하기 위해 TEM을 측정하였으며 Fig. 3에 제시하였다. 모든 샘플에서는 titanium을 기반으로 한 구형의 입자가 관찰되었으며 20-40 nm의 입자크기를 보였다. 그러나 TiCl<sub>4</sub>와 ZnO 후처리로 인한 입자크기의 변화는 없었고, TiCl<sub>4</sub> post treatment TiO<sub>2</sub> 샘플에서는 미세입자의 비중이 다른 샘플보다 높게 형성되어 있음을 확인할 수 있었다. 이는 TiCl<sub>4</sub> 후처리 후 핵화현상으로 인해 입자끼리의 교를 형성했기 때문이다. 이러한 현상은 광전극의 비표면적을 상승시켜 전류밀도도 향상시킨다<sup>22,23)</sup>. 1 mM ZnO treatment TiO<sub>2</sub> (d)는 TiCl<sub>4</sub> post treatment TiO<sub>2</sub>와 같은 입자 분포를 보이지만 적절한 ZnO 첨가로 인해 분산력이 향상되었음을 알 수 있다. 입자가 가지는 높은 분산력도 비표면적 향상과 염료흡착률의 상승을 야기시켜 염료감응형 태양전지의 전기적 성능 향상에 큰 영향을 준다<sup>24)</sup>. 10 mM ZnO post treatment

TiO<sub>2</sub>는 ZnO의 과첨가로 인해 입자끼리의 응집현상이 일어났는데 이러한 현상은 오히려 비표면적과 염료흡착률을 감소시켜 광활성을 떨어뜨리는 원인으로 작용한다<sup>2,3,25)</sup>.

TiO<sub>2</sub>와 TiCl<sub>4</sub> post treatment TiO<sub>2</sub>, 0.1-10 mM ZnO post treatment TiO<sub>2</sub>의 상대적인 염료흡착량은 Fig. 4에 제시하였다. 염료흡착량을 확인하는 실험 방법은 다음과 같다. 1 mM KOH 용액에 24시간 흡착시킨 광전극을 담지, 염료를 탈착시킨 후 UV-vis spectrum을 이용하여 460 nm의 근자외부 영역에서 540 nm의 가시광부 영역까지 측정하였다<sup>2,3)</sup>. Fig. 4의 측정 결과를 보면, TiCl<sub>4</sub> post treatment TiO<sub>2</sub>가 비표면적 상승으로 인해 가장 높은 염료흡착률을 보

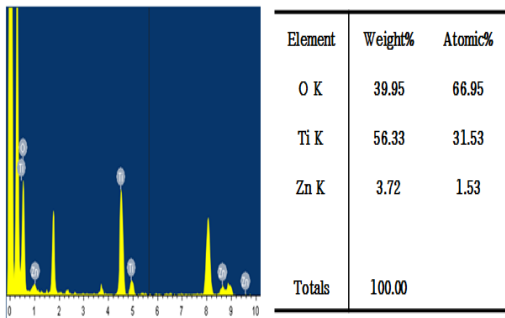


Fig. 2. TEM-EDS analysis of 1 mM ZnO post treatment TiO<sub>2</sub> and amount of element in 1 mM ZnO post treatment TiO<sub>2</sub> photoelectrodes

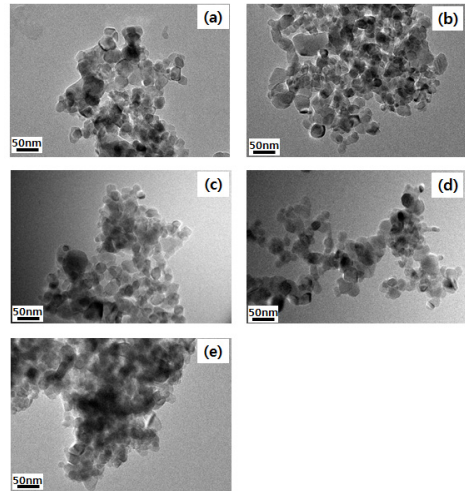


Fig. 3. TEM images of TiO<sub>2</sub> nanoparticles (a) TiCl<sub>4</sub> post treatment TiO<sub>2</sub> (b) and 0.1 mM (c), 1 mM (d), 10 mM (e), synthesized using the sol-gel method

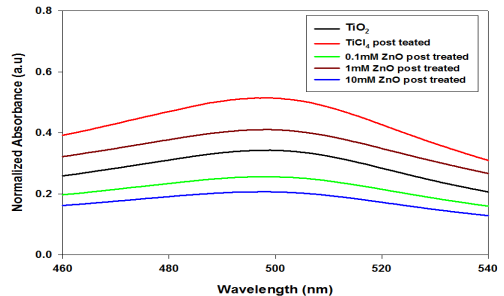


Fig. 4. Adsorption spectra of N 719 dye solution detached from the photoelectrodes made from TiO<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub> post treatment TiO<sub>2</sub> and 0.1-10 mM ZnO post treatment TiO<sub>2</sub>

이고 있으며 1 mM, TiO<sub>2</sub>, 0.1 mM, 10 mM 순으로 확인되었다. 10 mM ZnO post treatment TiO<sub>2</sub>는 TiCl<sub>4</sub> post treatment TiO<sub>2</sub>보다는 낮은 염료흡착률을 나타냈지만 대조군인 TiO<sub>2</sub>와 비교했을 때 높은 염료흡착률로 확인되었다. 10 mM ZnO post treatment TiO<sub>2</sub>는 입자끼리의 뭉침현상으로 인해 비표면적이 줄어들어 염료흡착률이 낮게 측정되었다<sup>4,25)</sup>. 이러한 결과는 Fig. 3의 TEM 결과와도 일치한다.

Fig. 5 는 TiO<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub> post treatment TiO<sub>2</sub>, 0.1-10 mM ZnO post treatment TiO<sub>2</sub>의 광변환 효율을 나타낸 I-V curve이며 실험은 1 sun illumination (100 mW/cm<sup>2</sup>, AM 1.5 G)에서 진행하였다. Table 1에서 short-circuit current (J<sub>sc</sub>, mA/cm<sup>2</sup>), open-circuit voltage (V<sub>oc</sub>, V), fill factor (FF), energy conversion efficiency (η, %)와 같은 인자값을 제시하였다. Table 1 과 같이 광변환 측정결과는 다음과 같다. 1 mM ZnO post treatment TiO<sub>2</sub> 를 광전극으로 사용한 염료감응형 태양전지는 J<sub>sc</sub>, V<sub>oc</sub>, FF가 각각 19.42 mA/cm<sup>2</sup>, 0.69 V, 46.71%로 측정되었으며 6.24%의 광변환 효율을 나타냄으로써 대조군으로 사용된 TiO<sub>2</sub>보다 약 35.4% 증가하였다. 이는 적정량의 ZnO 첨가로 인해 입자의 분산력이 향상되고 비표면적이 증가함과 동시에 전자의 재결합비율도 감소했기 때문이다<sup>24)</sup>. 그러나 10 mM ZnO post treatment TiO<sub>2</sub>는 36.88%의 낮은 fill factor로 인해 3.34%의 낮은 효율을 보였는데 이는 ZnO의 과첨가로 인해 응집현상이 일어나 전자의 이동을 방해했기 때문이라고 판단된다<sup>4,25)</sup>.

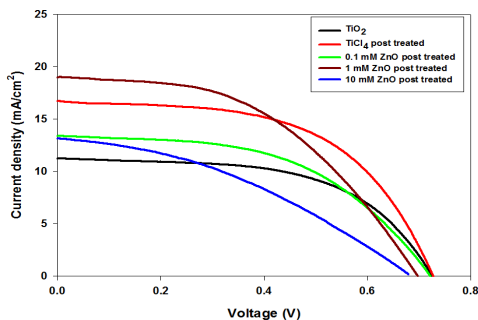


Fig. 5. I-V characteristic of DSSCs gased on TiO<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub> post treatment TiO<sub>2</sub> and ZnO post treatment TiO<sub>2</sub> photoelectrodes

TiO<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub> post treatment TiO<sub>2</sub>, ZnO post treatment TiO<sub>2</sub> 광전극으로 제조한 염료감응형 태양전지의 내부 저항 변화를 알아보기 위하여 임피던스를 측정하여, Fig. 6(a)에 제시하였으며 전자이동성을 파악하기 위한 IMPS는 Fig. 6(b)에 나타내었다. 임피던스는 FTO 기판의 저항을 R<sub>h</sub>, 상대전극과 FTO 기판의 저항을 R<sub>1</sub>, TiO<sub>2</sub>/염료/전해질 사이의 저항을 R<sub>2</sub>로 표시하였다<sup>3,26)</sup>. 각 샘플 중 TiO<sub>2</sub> 광전극을 사용한 염료감응형 태양전지의 반원이 가장 큰 것을 확인할 수 있고, TiCl<sub>4</sub>과 ZnO post treatment TiO<sub>2</sub> 광전극을 사용한 염료감응형 태양전지가 TiO<sub>2</sub> 광전극을 사용했을 때보다 낮은 반원을 나타내는 것을 알 수 있다. 저항값이 낮게 측정된 이유는 TiCl<sub>4</sub>와 ZnO 후처리 함으로써 광전극의 계면간 저항을 줄여 전자재결합 비율을 감소시켰기 때문으로 생각된다.

IMPS에서는 여기된 전자가 광전극을 통과하여 FTO 기판에 도달하는 평균시간을 확인할 수 있으며, 이를 전자수송시간(electron transport time)이라고 하고 다음 식으로 계산된다<sup>26,27)</sup>. 여기서 Hz는 transport time 계산시 사용되는 허수부분의 단위로써 최소주파수를 의미한다.

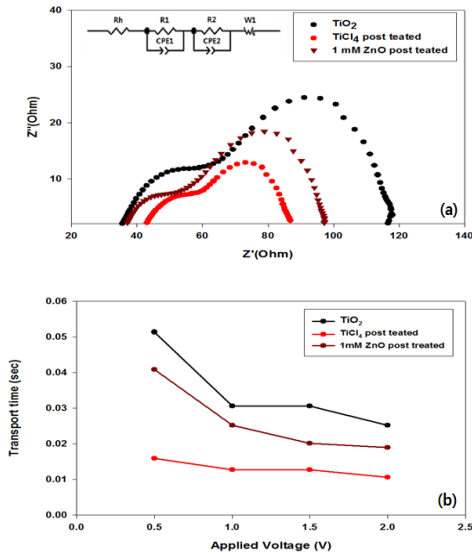
$$IMPS = 1/(2 \times 3.14 \times Hz) \tag{1}$$

Fig. 6에서와 같이, 인가전압이 증가할수록 TiCl<sub>4</sub>, ZnO post treatment TiO<sub>2</sub>으로 제조한 염료감응형 태양전지가 TiO<sub>2</sub>로 제조하였을 때보다 빠른 전자 수

Table 1. Performance of DSSCs based on TiO<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub> post treatment TiO<sub>2</sub>, ZnO post treatment TiO<sub>2</sub> photoelectrodes

Sample	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF (%)	η (%)
TiO <sub>2</sub>	11.17	0.73	56.84	4.61
TiCl <sub>4</sub> post treatment TiO <sub>2</sub>	16.68	0.71	55.52	6.73
0.1 mM ZnO post treatment TiO <sub>2</sub>	13.53	0.72	50.77	4.93
1 mM ZnO post treatment TiO <sub>2</sub>	19.42	0.69	46.71	6.24
10 mM ZnO post treatment TiO <sub>2</sub>	13.40	0.68	36.88	3.34





**Fig. 6.** Electrochemical impedance spectra of DSSCs based on TiO<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub> post treatment TiO<sub>2</sub>, 1 mM ZnO post treatment TiO<sub>2</sub> photoelectrodes (a), IMPS values for TiO<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub> post treatment TiO<sub>2</sub> and ZnO post treatment TiO<sub>2</sub> (b)

송시간을 보여 전자가 원활히 이동함을 알 수 있다. 평균적인 전자수송시간은 TiO<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>, ZnO post treatment TiO<sub>2</sub>가 각각 0.034, 0.013, 0.026 sec로 나타났다. 이러한 결과는 Zr, TiCl<sub>4</sub> 후처리로 입자 크기의 감소, 비표면적이 증가되어 전류밀도가 향상, 전자수송시간이 빨라져 전자 수명이 증가했기 때문이라 생각된다<sup>26,27</sup>.

## 4. 결론

본 연구에서는 TiO<sub>2</sub> 입자 위에 0-10 mM ZnO를 박막처리 하여 새로운 광전극을 제조하였다. EDS 분석을 통해 TiO<sub>2</sub> 위에 ZnO가 코팅되었음을 확인하였고, titanium을 기반으로 하는 구형입자가 20-40 nm 크기로 측정되었다. 적절한 양의 ZnO 후처리를 통해 입자의 분산력이 향상되었으며 이로 인해 높은 염료흡착률을 보였다. 광변환 효율은 시뮬레이터의 광량을 AM 1.5 illumination로 설정하여 측정하였으며 1 mM ZnO post treatment TiO<sub>2</sub> 광전극을 사용한 염료감응형 태양전지는 6.24%로 대조군인 TiO<sub>2</sub>를 사용한 염료감응형 태양전지의 4.61%보다

약 35.4% 이상 증가되었고 TiCl<sub>4</sub> post-treatment TiO<sub>2</sub> 광전극을 사용한 염료감응형 태양전지와 비교하였을 때는 Voc 값은 낮지만 더 높은 J<sub>sc</sub> 값이 측정되었다. Impedance와 IMPS 측정 결과는 1 mM ZnO post treatment TiO<sub>2</sub> 광전극을 사용한 염료감응형 태양전지가 TiO<sub>2</sub> 광전극을 사용했을 때보다 전자 재결합 비율이 낮으며 전자기동능력이 증가하였다. 이와 같은 연구 결과는 기존 연구에서 사용하고 있던 독성과 부식성이 높은 TiCl<sub>4</sub>를 대신해 전기적 특성능력은 조금 떨어지지만 높은 J<sub>sc</sub> 값으로 인해 유사한 광변환 효율을 보이는 ZnO를 후처리 물질로 사용할 수 있음을 확인시켜 주었다.

## 5. 후 기

본 연구는 한국연구재단의 연구비지원으로 수행되었다(과제번호: NRF-2013R1A1A2008882).

## References

1. I. Chung, B. Lee, J. He, R. P. H. Chang, and M. G. Kanatzidis, "All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency", *Nature*, Vol. 485, 2012, pp. 486-489.
2. J. Y. Park, C. S. Kim, K. Okuyama, H. M. Lee, H. D. Jang, S. E. Lee, and T. O. Kim, "Copper and nitrogen doping on TiO<sub>2</sub> photoelectrodes and their functions in dye-sensitized solar cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 306, 2016, pp. 764-771.
3. J. Y. Park, K. H. Lee, B. S. Kim, C. S. Kim, S. E. Lee, K. Okuyama, H. D. Jang, and T. O. Kim, "Enhancement of dye-sensitized solar cells using Zr/N-doped TiO<sub>2</sub> composites as photoelectrodes", *RSC Advances*, Vol. 4, 2014, pp. 9946-9952.
4. Y. Lai, Z. Lin, D. Zheng, L. Chi, R. Du, and C. Lin, "CdSe/CdS quantum dots co-sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube array photoelectrode for highly efficient solar cells", *Electrochimica Acta*, Vol. 79, 2012, pp. 175-181.
5. M. J. Lee, J. Y. Park, C. S. Kim, K. Okuyama, S. E. Lee, and T. O. Kim, "Improvement of light scattering capacity in dye-sensitized solar cells by doping with SiO<sub>2</sub> nanoparticles", *Journal of Power Sources*, Vol. 327, 2016, pp. 96-103.
6. C. S. Chou, F. C. Chou, Y. G. Ding, and P. Wu, "The effect of

- ZnO-coating on the performance of a dye-sensitized solar cell”, *Solar Energy*, Vol. 86, 2012, pp. 1435-1442.
7. L. Zhao, C. Zhong, Y. Wang, S. Wang, B. Dong, and L. Wan, “Ag nanoparticle-decorated 3D flower-like TiO<sub>2</sub> hierarchical microstructures composed of ultrathin nanosheets and enhanced photoelectrical conversion properties in dye-sensitized solar cells”, *Journal of Power Sources*, Vol. 292, 2015, pp. 49-57.
  8. B. S. Kim, J. Y. Park, C. S. Kim, S. B. Kim, D. K. Song, H. D. Jang, S. E. Lee, and T. O. Kim, “Zirconium Oxide Post-treatment for TiO<sub>2</sub> Photoelectrodes in Dye-Sensitized Solar Cells”, *Electrochimica Acta*, Vol. 174, 2015, pp. 502-507.
  9. S. W. Lee and K. S. Ahn, “Effects of TiCl<sub>4</sub> Treatment of Nanoporous TiO<sub>2</sub> Films on Morphology, Light Harvesting, and Charge-Carrier Dynamics in Dye-Sensitized Solar Cells”, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 116, 2012, pp. 21285-21290.
  10. P. M. Sommeling, B. C. O'Regan, R. R. Haswell, H. J. P. Smit, N. J. Bakker, J. J. T. Smits, M. J. Kroon, and J. A. M. van Roosmalen, “Influence of a TiCl<sub>4</sub> Post-Treatment on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Films in Dye-Sensitized Solar Cells”, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, 2006, pp. 19191-19197.
  11. Chemical Buyers, <http://www.chemical-buyers.com/msds/detail-82705.html>, (accessed March 2014).
  12. T. M. El Agez, Tayyan A. A. El Tayyan, Kahlout A. A. Al Kahlout, S. A. Taya, and M. S. Abdel Latif, “Dye-Sensitized Solar Cells Based on ZnO Films and Natural Dyes”, *Journal of Materials and Chemistry*, Vol. 2, 2012, pp. 105-110.
  13. T. M. El Agez, Tayyan A. A. El Tayyan, Kahlout A. A. Al Kahlout, S. A. Taya, and M. S. Abdel Latif, “Dye-Sensitized Solar Cells Based on ZnO Films and Natural Dyes”, *Journal of Materials and Chemistry*, Vol. 2, 2012, pp. 105-110.
  14. S. Ito, P. Chen, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Liska, P. Pechy, and M. Gratzel, “Fabrication of Screen-Printing Pastes From TiO<sub>2</sub> Powders for Dye-Sensitized Solar Cells”, *Progress in photovoltaics: Research and applications*, Vol. 15, 2007, pp. 603-612.
  15. C. J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, and M. Gratzel, “Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications”, *Journal of America Ceramic Society*, Vol. 80, 1997, pp. 3157-3171.
  16. H. Choi, C. Nahm, J. Kim, J. Moon, S. Nam, D. Jung, and B. Park, “The effect of TiCl<sub>4</sub>-treated TiO<sub>2</sub> compact layer on the performance of dye-sensitized solar cell”, *Current Applied Physics*, Vol. 12, 2012, pp. 737-741.
  17. X. Zhang, F. Liu, Q. L. Huang, G. Zhou, and Z. S. Wang, “Dye-Sensitized W-Doped TiO<sub>2</sub> Solar Cells with a Tunable Conduction Band and Suppressed Charge Recombination”, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115, 2011, pp. 12665-12671.
  18. Han J., Fan F., Xu C., Lin S., Wei M., Duan X., Wang Z. L., “ZnO nanotube-based dye-sensitized solar cell and its application in self-powered devices”, *Nanotechnology*, Vol. 21, 2010, pp. 405203- 405210.
  19. M. C. Kao, H. Z. Chen, S. L. Young, C. C. Lin, and C. Y. Kung, “Structure and photovoltaic properties of ZnO nanowire for dye-sensitized solar cells”, *Nanoscale Research Letters*, Vol. 7, 2012, pp. 260-266.
  20. P. Cheng, C. Deng, X. Dai, B. Li, D. Liu, and J. Xu, “Enhanced energy conversion efficiency of TiO<sub>2</sub> electrode modified with WO<sub>3</sub> in dye-sensitized solar cells”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 195, 2008, pp. 144-150.
  21. G. Cheng, M. S. Akhtar, O. B. Yang, and F. J. Stadler, “Novel Preparation of Anatase TiO<sub>2</sub>@Reduced Graphene Oxide Hybrids for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells”, *Applied Materials & Interfaces*, Vol. 5, 2013, pp. 6635-6642.
  22. S. Yahav, S. Ruhle, S. Greenwald, H. N. Barad, M. Shalom, and A. Zaban, “Strong Efficiency Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cells Using a La-Modified TiCl<sub>4</sub> Treatment of Mesoporous TiO<sub>2</sub> Electrodes”, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115, 2011, pp. 21481-21486.
  23. F. J. Knorr, D. Zhang, and J. L. Mchale, “Influence of TiCl<sub>4</sub> Treatment on Surface Defect Photoluminescence in Pure and Mixed-Phase Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>”, *Langmuir*, Vol. 23, 2007, pp. 8686-8690.
  24. R. Mori, T. Ueta, K. Sakai, Y. Niida, Y. Koshiba, L. Lei, K. Nakamae, and Y. Ueda, “Organic solvent based TiO<sub>2</sub> dispersion paste for dye-sensitized solar cells prepared by industrial production level procedure”, *Journal of Materials Science*, Vol. 46, 2011, pp. 1341-1350.
  25. S. B. Kim, J. Y. Park, C. S. Kim, K. Okuyama, S. E. Lee, H. D. Jang, and T. O. Kim, “Effects of Graphene in Dye-Sensitized Solar Cells Based on Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub> Composite”, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 119, 2015, pp. 16552-16559.
  26. G. P. Smestad, F. C. Krebs, C. M. Lampert, C. G. Granqvist, K. L. Chopra, X. Mathew, and H. Takakura, “Reporting Solar Energy Materials and Solar Cells”, *Solar Energy Materials & Solar Cell* 92, Vol. 371, 2008, pp. 371-373.
  27. L. M. Peter and K. G. U. Wijayantha, “Electron transport and back reaction in dye sensitised nanocrystalline photovoltaic cells”, *Electrochimica Acta*, Vol. 45, 2000, pp. 4543-4551.