

CPF/ZnO 纳米复合催化材料的制备

苏碧桃* 张小红 费 鹏 孙佳星 雷自强

(西北师范大学化学化工学院, 省部共建生态环境相关高分子材料教育部重点实验室,
甘肃省高分子材料重点实验室, 兰州 730070)

摘要: 通过原位聚合-热转化两步法, 利用 ZnO 纳米微粒和糠醇(F)制备出了具有大共轭结构的高分子(CPF)和 ZnO 的纳米复合催化材料(CPF/ZnO); 用 TG-DTA、TEM、XRD、XPS、IR 和 UV-Vis 等技术对其热稳定性、形貌、尺寸、结构及吸光特性等进行了表征, 以亚甲基蓝(MB)溶液的催化降解研究了该材料在自然光条件下的催化性能。结果表明, 由该方法可以得到平均尺寸约为 50 nm 的 CPF/ZnO 纳米复合催化材料; 其中的 CPF 为具有极性基团和大共轭结构的高分子; ZnO 与 CPF 化学键合在一起; CPF 的引入将 ZnO 的光谱响应拓展到了整个紫外-可见区, 从而极大地改善了 ZnO 在自然光条件下的催化性能。如在 460 °C 下处理 40 min 所得的纳米复合材料, 在自然光条件下, 10 min 即可使 MB 溶液完全脱色, 而在相同条件下, 纯纳米 ZnO 仅能使 MB 的脱色率为 10% 左右; 该催化材料重复使用 3 次仍可使 MB 溶液的脱色率保持在 80% 以上。

关键词: ZnO/CPF 纳米复合催化材料; 制备; 表征

中图分类号: O614.24⁺1; O632

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)11-1982-06

Preparation of Nanosized CPF/ZnO Catalytic Material

SU Bi-Tao* ZHANG Xiao-Hong FEI Peng SUN Jia-Xing LEI Zi-Qiang

(Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, Key Laboratory of Eco-Environment-Related
Polymer Materials, Ministry of Education and Gansu Province, College of Chemistry and Chemical
Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract: Nanosized CPF(Conjugated Polymer of Furfuryl alcohol)/ZnO composite catalyst was prepared through in-situ polymerization and heat conversion. The thermal stability, morphologies, size, structure and optical absorption properties of the CPF/ZnO material were characterized by TG-DTA, TEM, XRD, XPS, IR and UV-Vis techniques. The photocatalytic property was evaluated by using the degradation of dye methylene blue(MB) solution as a model reaction under the natural light. The results show that the CPF/ZnO nanomaterial is with an average diameter of 50 nm. Introduction of CPF into ZnO extends the photo response of ZnO from UV to visible region and the photocatalytic property of ZnO is greatly improved under the natural light. The CPF/ZnO nanomaterial, obtained by treating the precursor PF/ZnO at 460 °C for 40 min, could fully decolorize and degrade dye MB in 10 min under the natural light compared with 10% degradation of MB on ZnO only under the same reaction condition. The decolorizing efficiency will be still above 80% after 3 cycles.

Key words: CPF/ZnO nanocomplex catalytic material; preparation; characterization

近年来由于半导体多相光催化^[1]技术的发展, 光催化消除和降解污染物已成为环境领域较为活跃

的一个研究方向^[2]。纳米 ZnO 作为一种重要的光催化剂, 具有高的光电化学稳定性、无毒、无刺激、较低

收稿日期: 2009-07-20。收修改稿日期: 2009-09-07。

国家地区自然科学基金(No.20963008)、甘肃省自然科学基金(No.0710RJZA119)、甘肃省教育厅研究生导师基金(No.0901-02)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: subt0608@sina.com, subt0608@nwnu.edu.cn

第一作者: 苏碧桃, 女, 47 岁, 博士, 教授; 研究方向: 纳米半导体材料与光催化。

的介电常数、较强的紫外和红外吸收以及较高的光催化活性等特点,因而在利用光能催化降解有机污染物等方面成为研究的热点。然而,纳米 ZnO 是一种宽带隙的半导体材料($E_g=3.27$ eV),对光的吸收仅限于紫外区,且光生载流子的复合率高,导致光催化效率很低。人们通过将其制成纳米材料以及进行无机、有机掺杂不同程度的提高了其光催化活性^[3-6]。而纳米催化剂存在着易凝聚失活、难回收而造成二次污染和由于量子尺寸效应使其对光能特别是太阳能的利用率进一步降低,限制了其在光催化研究领域的应用。

已有研究结果表明:某些高分子如 PTh^[7]、PVA^[8]、PPV^[9]、PANI^[10,11]等能够使 ZnO 对光的吸收拓展到可见区,并且共轭高分子是一种有效的电子供体,与 ZnO 形成强的相互作用后,可以实现光生电子由共轭高分子到 ZnO 的转移使电子-空穴对得到有效分离^[12],从而改善 ZnO 的光电转化性能。众所周知,光电转化和光催化具有一定的共性,如用作光电转化和光催化的材料,首先要用能量大于或至少等于其禁带宽度的辐射激发产生光生电荷,分离后的电荷在回路中流动形成电流便实现光电转化,在催化剂的表面以及扩散层乃至溶液中引起氧化还原反应而实现光催化。因此,性能优良的光电转化材料在适当的条件下有望成为良好性能的光催化材料。

近来已有的报道表明^[13],通过共轭聚合物与 TiO₂ 复合,可以拓展宽带隙半导体的光吸收范围,使材料在自然光作用下就能充分发挥光催化性能。但 ZnO 与共轭聚合物纳米复合材料用于光催化领域的研究为数不多。然而,有机高分子与无机 ZnO 由于存在相容性差、难以制得有机-无机相间以强相互作用结合的、能够集二者性能和纳米材料性能于一身的复合材料等问题。为此,本研究室通过对原位聚合法的改进提出了原位聚合-热转化两步法,利用该法制备出了 CPFA/TiO₂^[14]、CPF/ZnO 等不同共轭结构的、两相间以化学键结合在一起的、在自然光条件下具有良好催化性能的高分子与无机半导体纳米复合催化材料。本文报道 CPF/ZnO 纳米复合催化材料的制备及其催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: Zn(Ac)₂·2H₂O(分析纯,莱阳市双双化工有限公司),糠醇(F, Furfuryl alcohol)(分析纯,上海同方

精细化工有限公司),无水乙醇(EtOH)(分析纯,北京中联化工试剂厂),氢氧化钠(NaOH)(分析纯,化学试剂科贸公司),亚甲基蓝(MB)(分析纯,北京化工厂),去离子水。

仪器: Diamond TG/DTA/SPAECTRUM ONE 型热重分析仪(TG-DTA)(美国 PE 公司); JEM-1200EX 型电子透射显微镜(TEM)(日本光学公司); D/Max-2400 型粉末 X 射线衍射仪(XRD)(日本理学公司); PHI5702 型多功能电子能谱仪(XPS)(美国物理电子公司); FTS3000FX 型傅立叶变换红外光谱仪(IR)(美国 DIGILAB 公司); UV-2550 紫外-可见光谱仪(UV-Vis)(日本 Shimadzu 公司)。

1.2 样品的制备

1.2.1 纳米氧化锌的制备

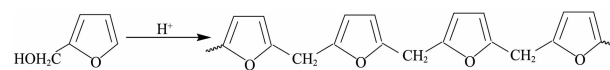
在磁力搅拌下,将 2.7097 g Zn(Ac)₂·2H₂O 加入到 50 mL EtOH 中,继续搅拌并加入 50 mL 0.5 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液,在 60 °C 下回流 3 h。反应完成后,抽滤,洗涤数次,将所得白色固体分别于 60 °C 真空干燥、200 °C 下煅烧 2 h,即得 ZnO 纳米颗粒。

1.2.2 CPF/ZnO 纳米复合催化剂的制备

CPF/ZnO 纳米复合催化剂利用原位聚合-热转化两步法合成。

第一步:糠醇 F 在 ZnO 纳米颗粒表面的原位聚合。将 1.000 g ZnO 纳米颗粒在搅拌条件下分散于 10 mL EtOH 中,再将 10 mL F 加入该悬浮体系中,搅拌 12 h 直至 F 单体分子在 ZnO 纳米颗粒表面充分吸附。逐滴加入适量的 H₂SO₄ 溶液使 F 在 ZnO 纳米颗粒表面原位聚合,生成墨绿色粘状固体,将其在室温下自然干燥、研磨,即得目标产物的前驱体 PF/ZnO。

糠醇(F)的酸催化聚合有两种机理^[15,16]: 线型聚合和开环聚合。开环聚合产物结构比较复杂,线型聚合产物的结构如下:



第二步:热转化。将所得的前驱体 PF/ZnO 于空气气氛、不同温度下(280、340、400、460、520、580 °C)进行热处理 40 min,将所得样品依次记为 S-1、S-2、S-3、S-4、S-5、S-6。将具有最佳催化性能的样品,即目标产物记为 ZnO/CPF(本实验中为样品 S-4)。

1.3 光催化实验

取 40 mL 质量浓度为 10 mg·L⁻¹ 的 MB 溶液于烧杯中,加入 40 mg 所得催化剂样品,在室内自然光

(2008-10-11, 9:00~12:00 a.m.)条件下进行反应。每隔一定时间取样 4 mL, 立刻离心分离去除光催化剂, 用 722S 型分光光度计测定离心液在 $\lambda_{\max}=662\text{ nm}$ (MB 的最大吸收波长)处的吸光度 A_t , 以染料溶液的脱色率 $D_t(\%)$ 来表征催化剂的活性。脱色率 $D_t(\%): D_t(\%)=(A_0-A_t)/A_0\times 100\%$, 式中, A_0 和 A_t 分别为染料溶液的初始和反应时间为 t 时的吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 前驱体 PF/ZnO 的 TG-DTA 分析

图 1 为前驱体 PF/ZnO 的 TG-DTA 曲线。图 1 中, 有 3 个明显的失重过程。第 1 个大约发生在 300 °C 以前, 该失重可以认为是由未聚合的单体 F、溶剂和吸附水分子等的脱出以及 ZnO 或 PF-ZnO 间脱水等引起的, 大约失重 12%。第 2 个失重过程发生在 300~455 °C 间, 失重约为 25%, 根据其缓慢失重的特点可知在此期间可能发生了高分子链的失 H (失 H 产物的结构如图 2 所示) 或和/和高分子链间的交联(产物结构比较复杂)。第 3 个失重过程发生在 455~550 °C 间, 主要与从高分子 PF 中脱出小分子(如 CO_2 等)以及高分子链的断裂导致高分子的降解等过程有关, 失重约为 35%。最终的剩余物 ZnO。因此, 由前驱体 PF/ZnO 的 TG-DTA 结果表明: 通过适当温度的热处理可以使前驱体 PF/ZnO 中的高分子 PF 通过失 H 和链间的交联形成具有大共轭结构的高分子(CPF)(见样品的 IR、UV-Vis 等结果)。

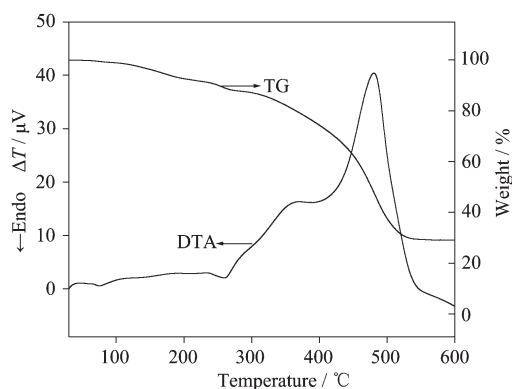


图 1 前驱体 PF/ZnO 的 TG-DTA 曲线

Fig.1 TG-DTA curves of the precursor PF/ZnO

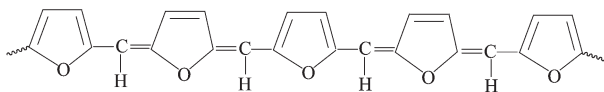


图 2 CPF 的结构式

Fig.2 Structural formula of the CPF

2.2 CPF/ZnO 纳米复合材料的 TEM 和 XRD

图 3 为样品 S-4 的 XRD 图。从样品 S-4 的 XRD 图发现高分子具有一定的结晶性能, ZnO 在低 2θ 范围内的特征衍射峰可能被其宽的衍射峰所遮盖。该结果说明该材料为高分子和 ZnO 的混合材料。

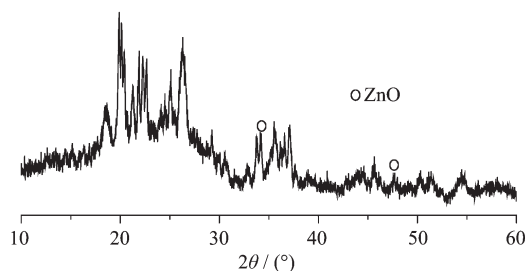


图 3 样品 S-4 的 XRD 图

Fig.3 XRD pattern of the sample S-4

图 4 为纳米 ZnO(a)和样品 S-4(b)的 TEM。由透射电镜照片可以看出, ZnO(图 4a)为 30~50 nm、不规则形状的纳米颗粒, 分散性差, 而 CPF/ZnO 复合材料(图 4b)为平均粒径为 50 nm 的球形纳米颗粒, 粒径分布窄, 分散性能好, 并且复合材料为均匀的一

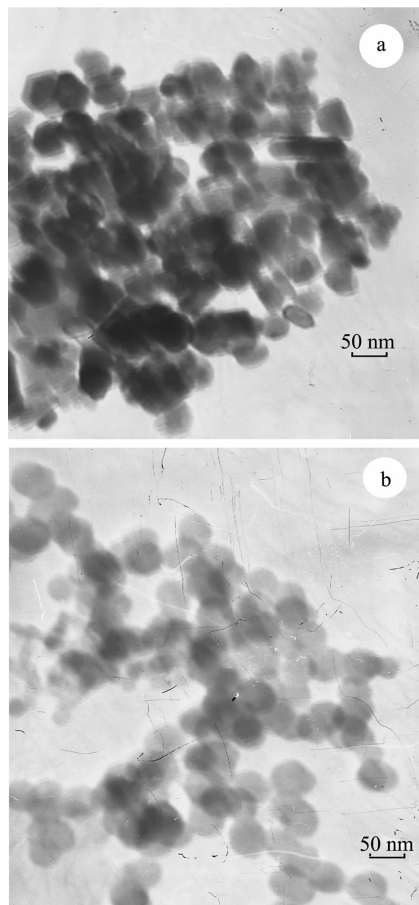


图 4 纳米 ZnO(a)和样品 S-4(b)的 TEM

Fig.4 TEM images of the ZnO(a) and sample S-4(b)

相,没有相分离现象的发生,说明复合材料中的 ZnO 与高分子以强的化学键结合在一起。从 ZnO 和样品 S-4 粒子的尺寸及形貌分析可知,F 单体分子在 ZnO 纳米颗粒表面进行酸催化聚合的同时,ZnO 纳米颗粒发生了酸溶解,致使其尺寸减小。

2.3 CPF/ZnO 纳米复合材料的 XPS 谱图

图 5 为样品 S-4 的 XPS 总谱。样品中的 S(出现在 171 和 238 eV^[17]处)来自于催化剂 H₂SO₄,分别位于 13、89、146、1 027、1 048、285 和 534 eV 处的谱峰对应于 Zn3d、Zn3p、Zn3s、Zn2p_{3/2}、Zn2p_{1/2}、C1s 和 O1s 的能谱^[18-20],该结果表明材料中含有 Zn、C、O 等元素。图 6 为样品 S-4 的 XPS 图谱的 C1s 拟合曲线,C1s 经拟合后,得到 3 个峰,分别位于 285、286、287 eV 处,它们分别对应于高分子链中的 C=C、C-O 和 C=O 键^[18-20]。该结果说明:(1)糠醇(F)在硫酸的催化作用下可能发生了开环聚合;(2)聚糠醇(PF)高分子

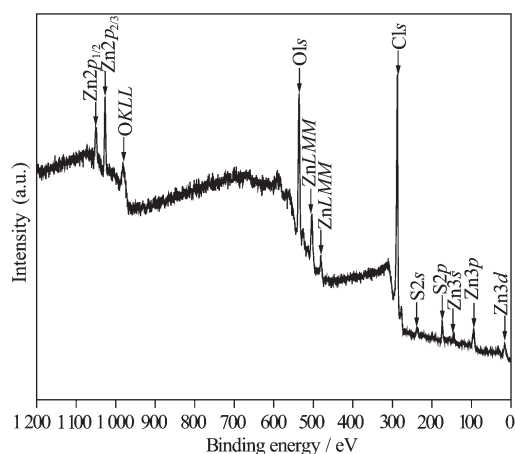


图 5 样品 S-4 的 XPS 总谱图

Fig.5 XPS wide scan spectrum of the sample S-4

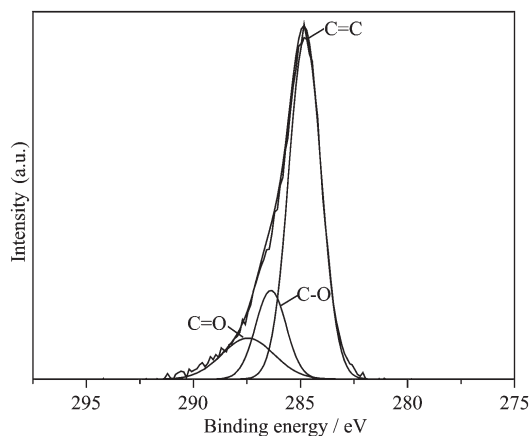


图 6 样品 S-4 的 XPS 谱图的 C1s 拟合曲线

Fig.6 Curve-fitted XPS C1s spectrum of the sample S-4

链上的 C-O 在热处理过程中可能转变为 C=O,从而增加了 PF 的共轭程度。该结论与 IR 的结果吻合。

2.4 CPF/ZnO 纳米复合材料的 IR 谱图

图 7 为前驱体 PF/ZnO(a)和样品 S-4(b)的 IR 谱图。在 PF/ZnO 的 IR 谱图中,3 432 cm⁻¹ 附近的宽的吸收带对应于 O-H 振动吸收;1 719 cm⁻¹ 附近的吸收峰为 C=O 的特征峰,说明在硫酸的催化下糠醇(F)可能发生了开环聚合^[15,16];2926 cm⁻¹ 处的吸收带由高分子链上 =C-H 和 -C-H 的峰重叠形成;1 634 和 1 560 cm⁻¹ 附近出现的吸收峰对应于呋喃环中 C=C 的振动吸收峰,说明在硫酸的催化下糠醇(F)可能也发生了线型聚合;在 1 149 cm⁻¹ 附近多个强吸收峰为 C-O-C、C-O-Zn 等的对称和反对称振动吸收峰。将样品 S-4(b)和 PF/ZnO(a)的 IR 谱图对比发现:经过适当的热处理,1 700 cm⁻¹ 附近 C=O 特征吸收峰的发生红移,1 500~1 650 cm⁻¹ 内多个对应于 C=C 的振动吸收峰宽化为带并且强度增强,1 100~1 200 cm⁻¹ 范围内对应于 C-O-C、C-O-Zn 等的多个强的对称和反对称振动吸收峰随温度的升高也成为很宽的带。当热处理温度过高时,对应于 C=O、C-O-C、C-O-Zn 等的吸收峰强度减弱,甚至消失,并在 500 cm⁻¹ 附近出现 ZnO 的特征吸收峰。以上结果说明通过适当的热处理在保证有机-无机相间紧密结合的同时,可以使复合材料中高分子 PF 的共轭程度增加,使之成为具有大的共轭结构的高分子(CPF)。

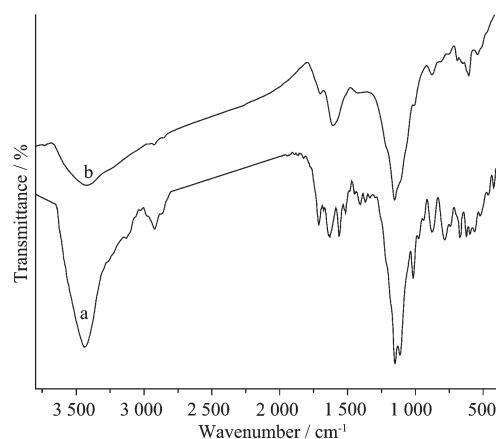


图 7 前驱体 PF/ZnO(a)和样品 S-4(b)的 IR 谱图

Fig.7 IR spectra of the precursor PF/ZnO(a) and sample S-4(b)

2.5 CPF/ZnO 纳米复合材料的 UV-Vis 吸收特性

图 8 为纯 ZnO(a)和 CPF/ZnO(b)的紫外-可见光谱图。在复合材料的 UV-Vis 中,可见区很宽的吸收

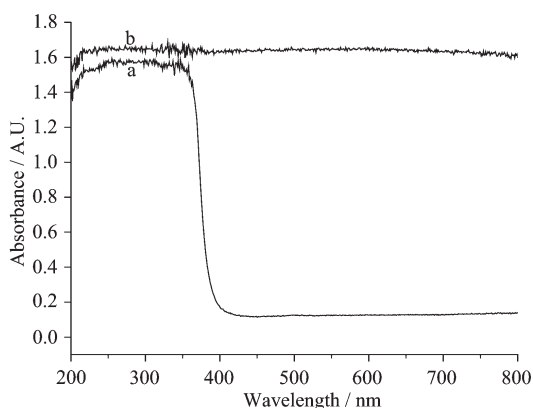


图 8 纳米 ZnO(a)和 CPF/ZnO(b)的 UV-Vis 光谱
Fig.8 UV-Vis spectra of the ZnO (a) and CPF/ZnO (b)

带应归属于长共轭链结构高分子的吸收^[14,21],紫外区的吸收为 ZnO 和 CPF 的叠加。由此可见,经适当的热处理可以使 PF/ZnO 中的高分子 PF 转化为具有大共轭结构的高分子 CPF,并且 CPF 的引入可以使 ZnO 的光谱响应拓展到整个紫外-可见,为该纳米复合材料以自然光作为激发光源进行光催化降解有机污染物提供了可能。

以上结果表明:利用改进的原位聚合-热转化两步法合成了纳米尺寸的、相间以化学键结合的 CPF/ZnO 纳米复合材料,其中的高分子为具有极性基团和大共轭结构的高分子,该纳米复合材料能够吸收整个紫外-可见区的光。

2.6 CPF/ZnO 纳米复合材料的光催化性能

在室内自然光条件下,我们利用 MB 溶液的脱色降解考察了不同温度条件下处理得到的样品 S-1~6 的脱色性能。结果表明:样品的脱色性能首先随处理温度的升高而增加,大约在 460 °C 左右最好,之后随处理温度的进一步升高而降低。图 9 给出了 460 °C 下处理 40 min 所得样品 S-4 即目标样品 CPF/ZnO 和纯 ZnO 的脱色结果。结果表明,该纳米复合材料 10 min 即可使 MB 溶液完全脱色,而在相同条件下,纯纳米 ZnO 使 MB 溶液的脱色率仅达 10%。

为了更加全面、客观地评价样品 CPF/ZnO 对染料的脱色作用,对使用前、后 CPF/ZnO 的 IR 光谱进行了对比分析、对脱色后的离心液进行了 UV-Vis 光谱的测试(见图 10)。结果发现:(1)使用前、后的 CPF/ZnO 具有基本相同的 IR 光谱,没有任何 MB 及其降解碎片的吸收峰;(2)脱色前、后 MB 溶液的 UV-Vis 光谱中(图 10)所有紫外、可见区的吸收峰均已消失,

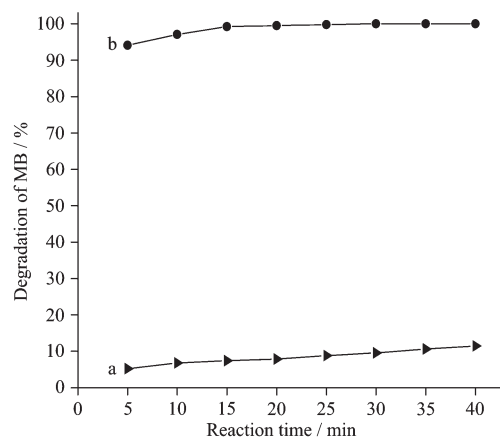


图 9 纳米 ZnO(a)和 CPF/ZnO 纳米复合催化剂 (b)对 MB 溶液的脱色性能

Fig.9 Decolorization efficiency of MB solution on ZnO (a) and CPF/ZnO nanocomposite (b)

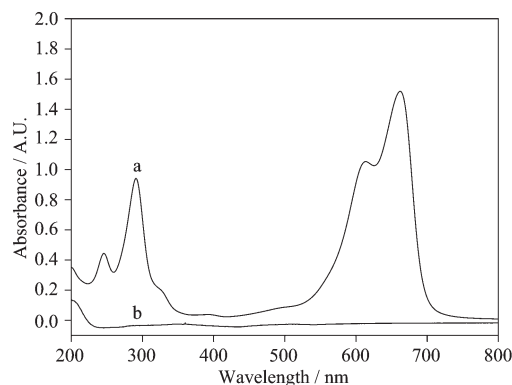


图 10 CPF/ZnO 纳米复合催化剂的稳定性能
Fig.10 Catalytic stability of CPF/ZnO nanocomposite in the repeated use

也没有任何新的吸收峰出现,与水的谱线基本一致。该结果表明:CPF/ZnO 纳米复合材料对 MB 溶液的脱色降解起催化作用,并且是一种深度矿化型催化剂。

已有研究结果^[7-11,22-26]表明:共轭高分子不仅能够使无机半导体对光的吸收拓展到可见区,而且当有机层的厚度小于激子扩散波长(20 nm)时可以实现光生电子由共轭高分子到无机半导体的转移^[20]而提高光生电荷的分离效率,从而改善其光电转化性能。以上 CPF/ZnO 纳米复合材料在自然光条件下的催化性能表明:共轭高分子与无机半导体的纳米复合材料也可以成为性能优良的光催化材料。

该材料重复使用 3 次仍可使 MB 溶液的脱色率保持在 80%以上(如图 11 所示),且该材料易于离心分离去除。

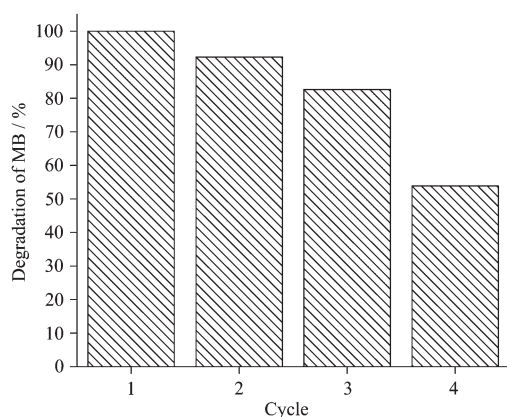


图 11 MB 溶液在 CPF/ZnO 上脱色前(a)、后(b)的 UV-Vis 光谱

Fig.11 UV-Vis spectra of MB solution before (a) and after (b) being decolorized on the CPF/ZnO nanocomposite

3 结 论

由糠醇单体(F)和 ZnO 纳米微粒通过原位聚合-热转化-两步法,成功制得了在纳米尺度上复合的、相间以化学键紧密结合的 CPF/ZnO 纳米复合催化材料。XPS、IR、UV-Vis 等光谱的结果表明: 其中的 CPF 为具有极性基团和大共轭结构的高分子, CPF 的引入极大地拓宽了 ZnO 的光谱响应范围,使其能吸收紫外-可见区的全程光波。催化实验的结果表明: 在自然光条件下, CPF/ZnO 纳米复合催化剂 10 min 即可使 MB 溶液完全脱色, 重复使用 3 次仍能保持染料溶液的脱色率在 80% 以上。与纯 ZnO 相比, CPF/ZnO 复合催化剂具有催化活性高、稳定性好、无能耗、易分离、不会造成二次污染等特点。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**,**37**(1):238~239
- [2] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. *Chem. Rev.*, **1995**,**95**(1):69~96
- [3] Zeng H B, Liu P S, Cai W P, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**(49):19620~19624
- [4] HAN Jing(韩 婧), SHI Li-Yi(施利毅), CHENG Rong-Ming(成荣明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(6):950~955
- [5] WANG Cun(王 存), WANG Peng(王 鹏), XU Bo-Qing(徐柏庆). *Chinese J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2004**,**25**(12): 967~972
- [6] Suresh P, Balaraju P, Sharma S K, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2008**,**92**(8):900~908
- [7] Olson D C, Lee Y J, White M S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**(26):9544~9547
- [8] Pauporté Th. *Cryst. Growth Des.*, **2007**,**7**(11):2310~2315
- [9] Quist Pieter A C, Beek Waldo J E, Wienk Martijn M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**(21):10315~10321
- [10] Chang M, Cao X L, Zeng H B, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2007**,**446**:370~373
- [11] Chen X L, Zhou Z W, Lv W C, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2009**,**115**:258~262
- [12] Zhang H, Zong R L, Zhu Y F. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113** (11):4605~4611
- [13] Su B T, Liu X H, Peng X X, et al. *Mater. Sci. Eng. A*, **2003**, **349**:59~62
- [14] MA Zhan-Ying(马占营), MU Hong-Mei(慕红梅), SU Bi-Tao(苏碧桃), et al. *Chinese J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **2008**,**25**(1):33~37
- [15] Esteve-Turrillasa F A, Pe'rez-Cabero M, Teresita de la C, et al. *Polym. Test.*, **2007**,**26**(5):587~594
- [16] Burket C L, Rajagopalan R, Marencic A P, et al. *Carbon* **2006**,**44**(14):2957~2963
- [17] Bondarenka V, Martunas Z, Kaciulis S, et al. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **2003**,131~132:99~103
- [18] Peng X M, Chen Y W, Li F, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2009**, **255**(16):7158~7163
- [19] Ahimou F, Boonaert Christophe J P, Adriaensen Y, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**,**309**(1):49~55
- [20] WANG Hua-Lin(王华林), TIAN Min(田 敏), ZHANG Yan(张 艳). *Polym. Mater. Sci. Eng. (Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng)*, **2009**,**25**(1):130~136
- [21] MA Zhan-Ying(马占营), MIN Shi-Xiong(敏世雄), SHE Shi-Xiong(余世雄), et al. *Chinese J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **2005**,**22**(10):1137~1140
- [22] Yanagida S, Senadeera G K R, Nakamura K, et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2004**,**166**:75~80
- [23] Savenije T J, Warman J M, Goossens A. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**,**287**:148~153
- [24] Salafsky J S, Lubberhuizen W H, Schropp R E I. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**,**290**:297~303
- [25] Savenije T J, Vermeulen M J W, De Haas M P, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2000**,**61**(1):9~18
- [26] Kwon J D, Kim P H, Keum J H, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2004**,**83**:311~321